

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-106838
 (43)Date of publication of application : 17.04.2001

(51)Int.Cl.

C08L 23/08
 C08F 4/64
 C08F210/02
 C08K 5/00
 C08K 5/09
 C08K 5/101
 C08L101/08
 // C09D123/08
 C09J123/08

(21)Application number : 11-290104

(71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC

(22)Date of filing : 12.10.1999

(72)Inventor : TOKITA TAKU

(54) WATER-BASED DISPERSION AND ITS PREPARATION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prepare a water-based dispersion which can be used for an adhesive for polyolefins, particularly for polyethylenes, which has excellent heat sealing characteristics, and to provide a method for preparing the dispersion.

SOLUTION: This dispersion is prep'd. by comprising (1) an ethylene- α -olefin random copolymer having (a) 6-25 mol% of a 6-20C α -olefin and (b) having an intrinsic viscosity $[\eta]$ in decalin at 135° C of 0.2-5.0 dL/g, (2) a water-insoluble thermoplastic polymer having a group of a carboxylic acid or a salt thereof bonded to the polymer chain, at a rate converted to the group represented by the formula: COO of 0.1-5 millimol equivalent based on 1 g of the polymer and/or at least one selected from the group consisting of a 25-60C carboxylic acid, a salt thereof, and an ester thereof, and (3) 0.5-30 wt.% of water.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.05.2004
 [Date of sending the examiner's decision of rejection] 06.06.2006
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
 [Date of final disposal for application]
 [Patent number]
 [Date of registration]
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-106838
(P2001-106838A)

(43)公開日 平成13年4月17日(2001.4.17)

| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード*(参考) |
|--------------------------|------|--------------|------------|
| C 08 L 23/08 | | C 08 L 23/08 | 4 J 0 0 2 |
| C 08 F 4/64 | | C 08 F 4/64 | 4 J 0 2 8 |
| 210/02 | | 210/02 | 4 J 0 3 8 |
| C 08 K 5/00 | | C 08 K 5/00 | 4 J 0 4 0 |
| 5/09 | | 5/09 | |

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全26頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平11-290104

(71)出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(22)出願日 平成11年10月12日(1999.10.12)

(72)発明者 時田 卓

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井化学株式会社

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水性分散体及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】本発明の目的是、ヒートシール性に優れたポリオレフィン用、特にポリエチレン用の接着剤となし得る水性分散体及びその製造方法を提供することにある。

【構成】(1) (a) 炭素原子数6~20のα-オレフィン含量が6~25モル%であり、(b) 135℃デカリ中で測定した極限粘度[η]が0.2~5.0dL/gであるエチレン・α-オレフィンランダム共重合体、(2) 重合体鎖に結合したカルボン酸またはカルボン酸塩の基を重合体1g当たり式-COO-で表される基に換算して0.1~5ミリモル当量の割合で含む水不溶性の熱可塑性重合体、及び/または炭素数25~60の脂肪酸、その塩もしくはそのエステルから選ばれる少なくとも1種の脂肪酸塩類、(3) 水を含有し、水分量が0.5~30重量%である水性分散体とその製法が提供される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) (a) 炭素原子数6～20の α -オレフィン含量が6～25モル%であり、(b) 135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.2～5.0 d₁/gであるエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体

(2) 重合体鎖に結合したカルボン酸またはカルボン酸塩の基を重合体1g当たり式-COO-で表される基に換算して0.1～5ミリモル当量の割合で含む水不溶性の熱可塑性重合体、及び/または炭素数25～60の脂肪酸、その塩もしくはそのエステルから選ばれる少なくとも1種の脂肪酸塩類

(3) 水ならびに

(4) 必要に応じて、アニオン型界面活性剤、ノニオン型界面活性剤、有機溶剤及び油からなる群より選ばれる少なくとも1種、を含有し、水分量が0.5～30重量%である水性分散体。

【請求項2】 エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体が、メタロセン系触媒の存在下に、エチレンと炭素原子数6～20の α -オレフィンとをランダム共重合させたエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体であることを特徴とする請求項1項記載の水性分散体。

【請求項3】 エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体が、(a) 炭素原子数6～20の α -オレフィン含量が6～25モル%であり、(b) 135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.2～5.0 d₁/gであり、(c) ガラス転移温度(T_g)が-50℃以下であり、(d) X線回折法により測定した結晶化度が30%未満であり、(e) GPCより求めた分子量分布(M_w/M_n)が3.0以下であり、(f)¹³C-NMRスペクトルおよび下記の式から算出して求めたB値が、1.0～1.4である直鎖状または長鎖分岐を有するエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体であることを特徴とする請求項1に記載の水性分散体；

$$B = P_{OE} / (2P_0 \cdot PE)$$

[式中、PEおよびP₀は、それぞれエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体中に含有される、エチレン成分のモル分率および α -オレフィン成分のモル分率であり、P_{OE}は、全ダイアド(dyad)連鎖数に対するエチレン・ α -オレフィン交互連鎖数の割合である。]

【請求項4】 (1) (a) 炭素原子数6～20の α -オレフィン含量が6～25モル%であり、(b) 135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.2～5.0 d₁/gであるエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体と、(2) 重合体鎖に結合したカルボン酸またはカルボン酸塩の基を重合体1g当たり式-COO-で表される基に換算して0.1～5ミリモル当量の割合で含む水不溶性の熱可塑性重合体、及び/または炭素数25～60の脂肪酸、その塩もしくはそのエステルから選ばれる少なくとも1種の脂肪酸塩類を溶融混練する工程と、

得られた溶融混練成生物に塩基性物質と水を添加してさらに溶融混練を行い、前期熱可塑性重合体及び/または脂肪酸塩類の少なくとも一部を中和及び/またはケン化するとともに、固形分を水相に分散させる工程からなることを特徴とする請求項1～3項のいずれかに記載の水性分散体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は塗料や接着剤として有用な水性分散体に関するものであり、より詳細にはポリオレフィン、特にポリエチレンに優れた接着性を発現する水性分散体に関する。

【0002】

【従来の技術】 難接着性のポリプロピレンとアルミニウム等の金属との接着剤として、変性ポリプロピレンの樹脂分散物が提案されてきた(特開昭63-12651)。さらに、本発明者らは接着時のヒートシール温度を下げるために、原料樹脂であるポリプロピレンの検討を行い、上記発明品より低温でヒートシール可能な変性ポリプロピレンの樹脂分散物を提案した(特開平3-91514)。

【0003】 しかしながら、環境問題の高まりを背景に、PVC材料等のポリオレフィン化が加速しており、ポリプロピレンに加えて、ポリエチレンの使用頻度も高くなってきており、これらポリオレフィン用の接着剤の要請も強くなっている。さらに、これら接着剤に対しては、作業環境の確保を目的に、水系であることへの要請が著しく強くなってきた。

【0004】 従来ポリエチレン接着用水性分散体としては、アイオノマー樹脂の水性分散体が知られていたが、これらの分散体の接着力は十分なものではなかった。本発明者らは、被着体を特にポリエチレンにした場合にヒートシール性に優れた水性分散体を追求した結果、エチレンと炭素原子数6～20の α -オレフィンとからなるエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体を水に分散してなる水性分散体が、上記条件を満たすことを見出し、本発明に到達した。そこで、本発明の目的は、ヒートシール性に優れたポリオレフィン用、特にポリエチレン用の接着剤となし得る水性分散体及びその製造方法を提供することにある。

【0005】

【問題を解決するための手段】 すなわち本発明によれば、

(1) (a) 炭素原子数6～20の α -オレフィン含量が6～25モル%であり、(b) 135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.2～5.0 d₁/gであるエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体

(2) 重合体鎖に結合したカルボン酸またはカルボン酸塩の基を重合体1g当たり式-COO-で表される基に換算して0.1～5ミリモル当量の割合で含む水不溶性

の熱可塑性重合体、及び／または炭素数25～60の脂肪酸、その塩もしくはそのエステルから選ばれる少なくとも1種の脂肪酸塩類

(3) 水ならびに

(4) 必要に応じて、アニオン型界面活性剤、ノニオン型界面活性剤、有機溶剤及び油からなる群より選ばれる少なくとも1種、を含有し、水分量が0.5～30重量%である水性分散体とその製法が提供される。

【0006】さらに本発明では、変性前のエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体が、メタロセン系触媒の存在下に、エチレンと炭素原子数6～20の α -オレフィンとをランダム共重合させたエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体であることが好ましい。

【0007】以下に本発明を詳細に説明する。

(1) エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体

本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体は、エチレンと炭素原子数6～20の α -オレフィンとからなるエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体である。上記の炭素原子数6～20の α -オレフィンとしては、具体的には、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペントデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘptaデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、9-メチル-1-デセン、11-メチル-1-ドデセン、12-エチル-1-テトラデセン、およびこれらの組合わせが挙げられる。上記エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体は、 α -オレフィン含量が6～25モル%、好ましくは7～20モル%である。

【0008】また、このエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体は、135℃デカリん中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が、0.5～5.0 dL/g、好ましくは1.5～3.0 dL/gである。

【0009】上記のような特性を有するエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体は、後述するように、可溶性バナジウム化合物とアルキルアルミニウムハライド化合物とからなるバナジウム系触媒、またはメタロセン化合物と共に有機アルミニウムオキシ化合物等の助触媒とからなるメタロセン系触媒の存在下に、エチレンと炭素原子数6～20の α -オレフィンとをランダムに共重合させることによって調製することができる。上記のような特性を有するエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体の中でも、下記のような特性を有する直鎖状および長鎖分岐型のエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体が好ましく用いられる。

【0010】本発明で好ましく用いられる直鎖状のエチ

10

20

30

40

50

レン・ α -オレフィンランダム共重合体の α -オレフィン含有量、極限粘度については、上述した通りである。さらに、この直鎖状のエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体は、DSC(示差走査熱量計)で求めたガラス転移点(T_g)が-50℃以下である。また、この直鎖状エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体の融点は、90℃以下である。さらにまた、この直鎖状エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体は、X線回折法により測定された結晶化度が30%未満、好ましくは20%以下である。また、この直鎖状エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体は、GPCより求めた分子量分布(M_w/M_n)が3.0以下で、¹³C-NMR法により求めた、共重合体中のモノマー連鎖分布のランダム性を示すパラメータ(B値)が1.0～1.4であることが好ましい。

【0011】このような直鎖状エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体におけるB値は、共重合体中の連鎖中における各モノマーから誘導される構成単位の組成分布状態を表わす指標であり、下式により算出することができる。

$$B = P_{OE} / (2P_0 \cdot PE)$$

[式中、 P_E および P_0 は、それぞれエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体中に含有される、エチレン成分のモル分率および α -オレフィン成分のモル分率であり、 P_{OE} は、全ダイアド(dyad)連鎖数に対するエチレン・ α -オレフィン交互連鎖数の割合である。]

このような P_E 、 P_0 および P_{OE} 値は、具体的には、下記のようにして求められる。10mmφの試験管中で約200mgのエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体を1mlのヘキサクロロブタジエンに均一に溶解させて試料を調製し、この試料の¹³C-NMRスペクトルを下記の測定条件下で測定して得る。

【0012】測定条件

測定温度：120℃

測定周波数：20.05MHz

スペクトル幅：1500Hz

フィルタ幅：1500Hz

パルス繰り返し時間：4.2sec

パルス幅：7μsec

積算回数：2000～5000回

【0013】 P_E 、 P_0 および P_{OE} 値は、上記のようにして得られる¹³C-NMRスペクトルから、G.J.Ray(Macromolecules, 10, 773(1977))、J.C.Randall(Macromolecules, 15, 353(1982))、K.Kimura(Polymer, 25, 4418(1984))らの報告に基づいて求めることができる。

【0014】なお、上記式より求められるB値は、エチレン・ α -オレフィン共重合体中で両モノマーが交互に分布している場合には2となり、両モノマーが完全に分離して重合している完全ブロック共重合体の場合には0となる。上記のような直鎖状のエチレン・ α -オレフィ

ンランダム共重合体の極限粘度 $[\eta]$ から求められる g_{η^*} 値は、0.95 を超えている。この g_{η^*} 値は、次式により定義される。

$$g_{\eta^*} = [\eta] / [\eta]_{\text{blank}}$$

(ここで、 $[\eta]$ は、上記 (b) で測定される極限粘度であり、 $[\eta]_{\text{blank}}$ は、その極限粘度 $[\eta]$ のエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体と同一重量平均分子量（光散乱法による）を有し、かつエチレン含量が 70 モル% の直鎖エチレン・プロピレン共重合体の極限粘度である。)

【0015】また、本発明で好ましく用いられる長鎖分岐型のエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体の α -オレフィン含有量、極限粘度、ガラス転移温度、結晶化度、分子量分布およびB値については、既に上述した直鎖状エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体と同様である。長鎖分岐型のエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体の g_{η^*} 値は、0.2~0.95、好ましくは0.4~0.9、さらに好ましくは0.5~0.85 である。この g_{η^*} 値は、上述した方法により求められる。

【0016】エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体の g_{η^*} 値が 0.95 以下であると、分子中に長鎖分岐が形成されていることを示す。本発明で好ましく用いられる上記直鎖状および長鎖分岐状のエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体は、それぞれ特定のメタロセン化合物を含むメタロセン系触媒の存在下に、エチレンと炭素原子数 6~20 の α -オレフィンとをランダム共重合させることによって調製することができる。

【0017】エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体の調製

本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体は、上述したように、可溶性バナジウム化合物とアルキルアルミニウムハライド化合物とからなるバナジウム系触媒、またはメタロセン化合物と有機アルミニウムオキシ化合物等の助触媒とからなるメタロセン系触媒の存在下に、エチレンと炭素原子数 6~20 の α -オレフィンとをランダムに共重合させることによって調製することができる。

【0018】上記バナジウム系触媒で用いられる可溶性バナジウム化合物としては、具体的には、四塩化バナジウム、オキシ三塩化バナジウム、モノエトキシニ三塩化バナジウム、バナジウムトリアセチルアセトネート、オキシバナジウムトリアセチルアセトネートなどが挙げられる。

【0019】また、このバナジウム系触媒で用いられるアルキルアルミニウムハライド化合物としては、具体的には、エチルアルミニウムジクロリド、ジエチルアルミニウムモノクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、ジエチルアルミニウムモノブロミド、ジイソブチルアルミニウムモノクロリド、イソブチルアルミニウムジ

クロリド、イソブチルアルミニウムセスキクロリドなどが挙げられる。

【0020】上記メタロセン系触媒で用いられるメタロセン化合物としては、具体的には、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジブロミド、ジメチルシリレンビス（2-メチルインデニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジブロミド、ビス（ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドなどが挙げられる。また、このメタロセン系触媒で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物としては、アルミノオキサンまたはベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物がある。メタロセン系触媒は、ジルコニウム等のメタロセン化合物および有機アルミニウムオキシ化合物等の助触媒とともに、有機アルミニウム化合物を含有していてもよい。このような有機アルミニウム化合物としては、具体的には、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムセスキクロリドなどが挙げられる。上記のようなバナジウム系触媒またはメタロセン系触媒を用いたエチレンと α -オレフィンとの共重合は、溶液状または懸濁状あるいはこの中間領域で行なうことができ、いずれの場合にも不活性溶剤を反応媒体として用いるのが好ましい。

【0021】本発明で好ましく用いられる上記直鎖状および長鎖分岐状のエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体は、上述したように、それぞれ特定のメタロセン化合物を含むメタロセン系触媒の存在下に、エチレンと炭素原子数 6~20 の α -オレフィンとをランダム共重合させることによって調製することができる。ここで用いられるメタロセン系触媒は、メタロセン化合物 [a] を含有すること以外は特に限定されず、たとえばメタロセン化合物 [a] と、有機アルミニウムオキシ化合物 [b] よりもまたはメタロセン化合物 [a] と反応してイオン対を形成する化合物 [c] とから形成されてもよい。また、メタロセン化合物 [a] と、有機アルミニウムオキシ化合物 [b] よりもまたはイオン対を形成する化合物 [c] とともに有機アルミニウム化合物 [d] とから形成されてもよい。

【0022】メタロセン化合物 [a]

まず、上記直鎖状のエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体の調製に際して用いられるメタロセン化合物 [a] としては、下記の一般式 [I] で示される化合物が挙げられる。

$$\text{ML}_{\text{L}} \cdots [I]$$

式 [I] 中、M は周期律表第 IV B 族から選ばれる遷移金属であり、具体的にはジルコニウム、チタンまたはハフニウムであり、x は遷移金属の原子価である。L は、遷移金属に配位する配位子であり、これらのうち少なくとも 1 個の配位子 L はシクロペンタジエニル骨格を有する配位子であり、このシクロペンタジエニル骨格を有する

配位子は置換基を有していてもよい。

【0023】シクロペンタジエニル骨格を有する配位子としては、たとえば、シクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、n-またはi-プロピルシクロペンタジエニル基、n-、i-、sec-、t-、ブチルシクロペンタジエニル基、ヘキシリシクロペンタジエニル基、オクチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、メチルエチルシクロペンタジエニル基、メチルブロピルシクロペンタジエニル基、メチルブチルシクロペンタジエニル基、メチルヘキシリシクロペンタジエニル基、メチルベンジルシクロペンタジエニル基、エチルブチルシクロペンタジエニル基、エチルヘキシリシクロペンタジエニル基、メチルシクロヘキシリシクロペンタジエニル基などのアルキルまたはシクロアルキル置換シクロペンタジエニル基、さらにインデニル基、4,5,6,7-テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基などが挙げられる。これらの基は、ハロゲン原子、トリアルキルシリル基などで置換されていてもよい。これらのうちでは、アルキル置換シクロペンタジエニル基が特に好ましい。

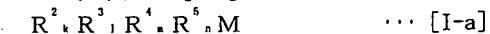
【0024】式【I】で示される化合物が、配位子Lとしてシクロペンタジエニル骨格を有する基を2個以上有する場合には、そのうち2個のシクロペンタジエニル骨格を有する基同士は、エチレン、ブロピレンなどのアルキレン基、イソプロピリデン、ジフェニルメチレンなどの置換アルキレン基、シリレン基またはジメチルシリレン、ジフェニルシリレン、メチルフェニルシリレンなどの置換シリレン基などを介して結合されていてもよい。

【0025】シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外のL(以下単に他のLということもある)としては、炭素原子数1~12の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ハロゲン原子、水素原子またはスルホン酸含有基(-SO₃R^o)【ここで、R^oはアルキル基、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、アリール基またはハロゲン原子またはアルキル基で置換されたアリール基である。】などが挙げられる。

【0026】炭素原子数1~12の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基などが挙げられ、より具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシリ、オクチル、デシリ、ドデシリなどのアルキル基、シクロペンチル、シクロヘキシリなどのシクロアルキル基、フェニル、トリルなどのアリール基、ベンジル、ネオフィルなどのアラルキル基が挙げられる。また、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-ブロポキシ基、イソブロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基、ペントキシ基、ヘキソキシ

基、オクトキシ基などが挙げられる。アリーロキシ基としては、フェノキシ基などが挙げられ、スルホン酸含有基(-SO₃R^o)としては、メタンスルホナト基、p-トルエンスルホナト基、トリフルオロメタンスルホナト基、p-クロルベンゼンスルホナト基などが挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

【0027】上記式で表わされるメタロセン化合物は、たとえば遷移金属の原子価が4である場合、より具体的には、下記式【I-a】で表わされる。



式【I-a】中、Mは上記遷移金属であり、R²はシクロペンタジエニル骨格を有する基(配位子)であり、R³、R⁴およびR⁵は、それぞれ独立にシクロペンタジエニル骨格を有する基または上記一般式【I】中の他のLと同様である。kは1以上の整数であり、k+1+m+n=4である。

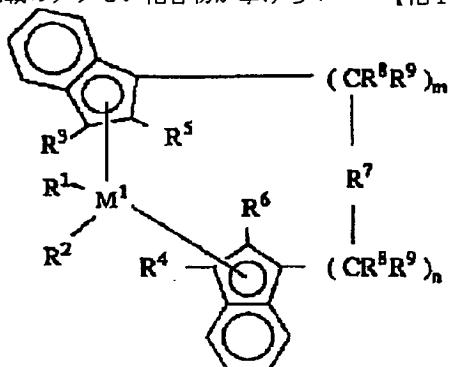
【0028】以下に、Mがジルコニウムであり、かつ、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を少なくとも2個含むメタロセン化合物を例示する。ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムモノクロリドモノハイドライド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジプロミド、ビス(シクロペンタジエニル)メチルジルコニウムモノクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムフェノキシモノクロリド、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(エチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(n-ブロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(イソプロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドなどを例示することができる。上記の1, 3-位置換シクロペンタジエニル基を1, 2-位置換シクロペンタジエニル基に置換えた化合物を本発明で用いることもできる。

【0029】また上記式【I-a】において、R²、R³、R⁴およびR⁵の少なくとも2個ずなわちR²およびR³がシクロペンタジエニル骨格を有する基(配位子)であり、この少なくとも2個の基はアルキレン基、置換アルキレン基、シリレン基または置換シリレン基などを介して結合されているブリッジタイプのメタロセン化合物を例示することもできる。このとき、R⁴およびR⁵はそれぞれ独立に式【I】中で説明した他のLと同様である。

【0030】このようなブリッジタイプのメタロセン化合物としては、エチレンビス(インデニル)ジメチルジルコニウム、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムビス(メタンスルホナト)、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムビス(p-トルエンスルホナト)などが挙げられる。

【0031】さらに、下記式[A]で示される特開平4
-268307号公報に記載のメタセン化合物が挙げら*

*れる。
【化1】



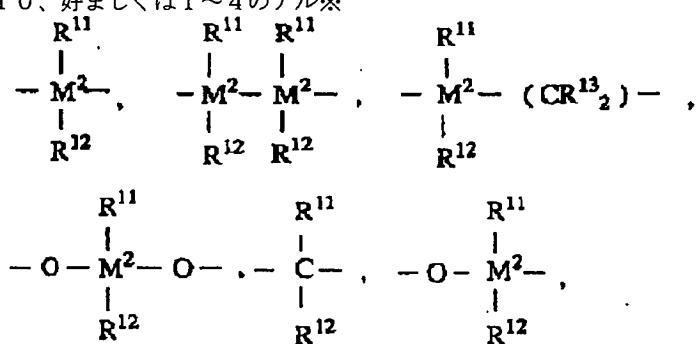
... [A]

【0032】[式[A]中、M¹は、周期律表の第IVB族の金属であり、具体的には、例えば、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウムを挙げることができる。R¹およびR²は、互いに同じでも異なっていてもよく、水素原子、炭素原子数1~10、好ましくは1~3のアルキル基、炭素原子数1~10、好ましくは1~3のアルコキシ基、炭素原子数6~10、好ましくは6~8のアリール基、炭素原子数6~10、好ましくは6~8のアリールオキシ基、炭素原子数2~10、好ましくは2~4のアルケニル基、炭素原子数7~40、好ましくは7~10のアリールアルキル基、炭素原子数7~40、好ましくは7~12のアルキルアリール基、炭素原子数8~40、好ましくは8~12のアリールアルケニル基、またはハロゲン原子、好ましくは塩素原子である。

【0033】R³およびR⁴は、互いに同じでも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、好ましくはフッ素原子、塩素原子または臭素原子、ハロゲン化されてもよい炭素原子数1~10、好ましくは1~4のアル

※キル基、炭素原子数6~10、好ましくは6~8のアリール基、-NR¹⁻、-SR¹⁻、-OSiR¹⁻、-SiR¹⁻、または-PR¹⁻基であり、その際R¹はハロゲン原子、好ましくは塩素原子、または炭素原子数1~10、好ましくは1~3のアルキル基、または炭素原子数6~10、好ましくは6~8のアリール基である。R³およびR⁴は、特に水素原子であることが好ましい。R⁵およびR⁶は、互いに同じでも異なっていてもよく、好ましくは同じであり、R⁷およびR⁸は、R³およびR⁴と同じであるが水素原子でない。R⁹およびR¹⁰は、好ましくはハロゲン化されてもよい炭素原子数1~4のアルキル基、具体的には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基またはトリフルオロメチル基等が挙げられ、メチル基が好ましい。

【0034】R⁷は、下記式で表される：
【化2】

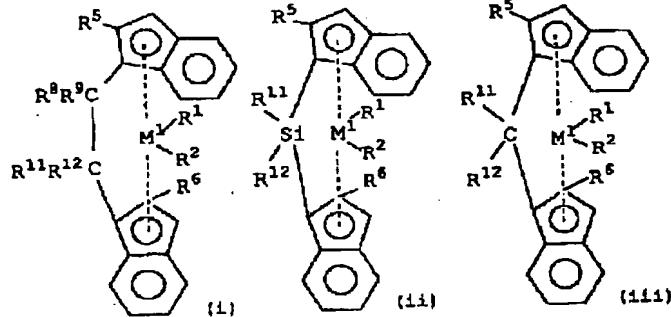


=BR¹⁻、=AlR¹⁻、=Ge⁻、-Sn⁻、-O-、-S-、=SO、=SO₂、=NR¹⁻、=CO、=PR¹⁻または=PR(O)R¹⁻であり、その際、R¹、R¹²およびR¹³は、互いに同じでも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~10、好ましくは1~4のアルキル基、さらに好ましくはメチル基、炭素原子数1~10のフルオロアルキル基、好ましくはCF

基、炭素原子数6~10、好ましくは6~8のアリール基、炭素原子数6~10のフルオロアリール基、好ましくはペンタフルオロフェニル基、炭素原子数1~10、好ましくは1~4のアルコキシ基、特に好ましくはメトキシ基、炭素原子数2~10、好ましくは2~4のアルケニル基、炭素原子数7~40、好ましくは7~10のアリールアルキル基、炭素原子数8~40、好まし

くは8~12のアリールアルケニル基、または炭素原子数7~40、好ましくは7~12のアルキルアリール基であるか、またはR¹¹とR¹²またはR¹¹とR¹³とは、それぞれそれらが結合する炭素原子と一緒にになって環を形成してもよい。

【0035】M²は珪素、ゲルマニウムまたは錫、好ましくは珪素またはゲルマニウムである。R⁷は、=C R¹¹R¹²、=Si R¹¹R¹²、=Ge R¹¹R¹²、-O-、-S-、=SO、=PR¹¹または=P(O)R¹¹である。*



[上記式(i)、(ii)及び(iii)中、M²はZ_rまたはH_fであり、R¹およびR²はメチル基または塩素原子であり、R⁵およびR⁶はメチル基、エチル基またはトリフルオロメチル基であり、R⁸、R⁹、R¹¹およびR¹²が上記の意味を有する。]

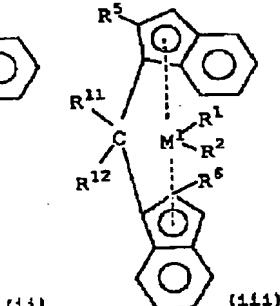
このようない式(i)、(ii)及び(iii)で示される化合物の内でも、下記の化合物が特に好ましい。

【0037】rac-エチレン(2-メチル-1-インデニル)-2-ジルコニウム-ジクロライド、rac-ジメチルシリレン(2-メチル-1-インデニル)-2-ジルコニウム-ジクロライド、rac-ジメチルシリレン(2-メチル-1-インデニル)-2-ジルコニウム-ジメチル、rac-エチレン-(2-メチル-1-インデニル)-2-ジルコニウム-ジメチル、rac-フェニル(メチル)シリレン-(2-メチル-1-イ

* とが好ましい。R⁸およびR⁹は、互いに同じであっても異なっていてもよく、R¹¹と同じである。mおよびnは、互いに同じであっても異なっていてもよく、0、1または2、好ましくは0または1であり、m+nは0、1または2、好ましくは0または1である。上記条件を充たす特に好ましいメタロセン化合物を下記(i)～(iii)に示す。

【0036】

【化3】

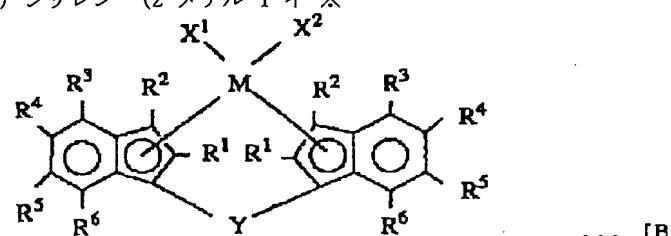


※ンデニル)2-ジルコニウム-ジクロライド、rac-ジエニル-シリレン-(2-メチル-1-インデニル)-2-ジルコニウム-ジクロライド、rac-メチルエチレン-(2-メチル-1-インデニル)-2-ジルコニウム-ジクロライド、rac-ジメチルシリレン-(2-エチル-1-インデニル)-2-ジルコニウム-ジクロライド。

【0038】このようなメタロセン化合物の製造方法については、従来より公知の方法にて製造することができる(例:特開平4-268307号公報参照)。本発明では、下記式[B]で示される遷移金属化合物(メタロセン化合物)を用いることもできる。

【0039】

【化4】

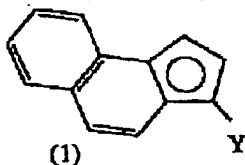


... [B]

【0040】式[B]中、Mは周期律表第IVB族の遷移金属原子を示し、具体的には、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウムである。R¹およびR²は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基を示し、具体的には、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子；メチル、エチ

ル、プロピル、ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのアルキル基、ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基、ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基、フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントラゼニ

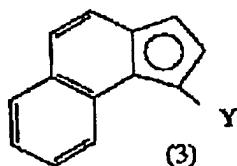
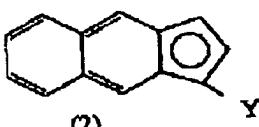
ル、フェナントリルなどのアリール基などの炭素原子数1～20の炭化水素基；前記炭化水素基にハロゲン原子が置換したハロゲン化炭化水素基；メチルシリル、フェニルシリルなどのモノ炭化水素置換シリル基、ジメチルシリル、ジフェニルシリルなどのジ炭化水素置換シリル基、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシリルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどのトリ炭化水素置換シリル基、トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルのシリルエーテル基、トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基、トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基などのケイ素含有置換基；ヒドロオキシ基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブтокシなどのアルコキシ基、フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリロキシ基、フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基などの酸素含有基；前記酸素含有基の酸素がイオウに置換した置換基などのイオウ含有基；アミノ基、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシリルアミノなどのアルキルアミノ基、フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基などの窒素含有基；ジメチルfosfino、ジフェニルfosfinoなどのfosfino基などのリン含有基である。*



* 【0041】これらのうちR¹は炭化水素基であること好ましく、特にメチル、エチル、プロピルの炭素原子数1～3の炭化水素基であることが好ましい。またR²は水素、炭化水素基が好ましく、特に水素あるいは、メチル、エチル、プロピルの炭素原子数1～3の炭化水素基であることが好ましい。R³、R⁴、R⁵およびR⁶は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基を示し、このうち水素、炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基であることが好ましい。R³とR⁴、R⁴とR⁵、R⁵とR⁶のうち少なくとも1組は、それらが結合している炭素原子と一緒にになって単環の芳香族環を形成してもよい。また芳香族環を形成する基以外の基は、炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基が2種以上ある場合には、これらが互いに結合して環状になっていてもよい。なおR⁶が芳香族基以外の置換基である場合、水素原子であることが好ましい。ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基として、具体的には、前記R¹およびR²と同様の基が例示できる。R³とR⁴、R⁴とR⁵、R⁵とR⁶のうち少なくとも1組が互いに結合して形成する単環の芳香族環を含む、Mに配位する配位子としては以下に示すようなものが挙げられる。

【0042】

【化5】



これらのうち上記式(1)で示される配位子が好ましい。前記芳香族環は、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基で置換されていてもよい。前記芳香族環に置換するハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基としては、前記R¹およびR²と同様の基が例示できる。

【0043】X¹およびX²は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基またはイオウ含有基を示し、具体的には、前記R¹およびR²と同様のハロゲン原子、炭素原子数1～2

0の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基が例示できる。

【0044】イオウ含有基としては、前記R¹、R²と同様の基、およびメチルスルホネート、トリフルオロメタンスルfonyneート、フェニルスルfonyneート、ベンジルスルfonyneート、p-トルエンスルfonyneート、トリメチルベンゼンスルfonyneート、トリイソブチルベンゼンスルfonyneート、p-クロルベンゼンスルfonyneート、ペニタフルオロベンゼンスルfonyneートなどのスルfonyneート基、メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペニタフルオ

ロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基が例示できる。

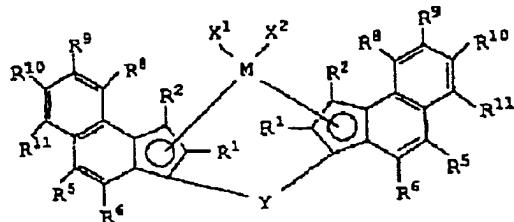
【0045】Yは、炭素原子数1～20の2価の炭化水素基、炭素原子数1～20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR'$ 、 $-P(R')$ 、 $-P(O)(R')$ 、 $-BR'$ または $-AlR'$ 【ただし、 R' は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基】を示し、具体的には、メチレン、ジメチルメチレン、1,2-エチレン、ジメチル-1,2-エチレン、1,3-トリメチレン、1,4-テトラメチレン、1,2-シクロヘキシリレン、1,4-シクロヘキシリレンなどのアルキレン基、ジフェニルメチレン、ジフェニル-1,2-エチレンなどのアリールアルキレン基などの炭素原子数1～20の2価の炭化水素基；クロロメチレンなどの上記炭素原子数1～20の2価の炭化水素基をハロゲン化したハロゲン化炭化水素基；メチルシリレン、ジメチルシリレン、ジエチルシリレン、ジ(n-プロピル)シリレン、ジ(i-プロピル)シリレン、ジ(シクロヘキシル)シリレン、メチルフェニルシリレン、ジフェニルシリレン、ジ(p-トリ

ル)シリレン、ジ(p-クロロフェニル)シリレンなどのアルキルシリレン基、アルキルアリールシリレン基、アリールシリレン基、テトラメチル-1,2-ジシリレン基、テトラフェニル-1,2-ジシリレン基などのアルキルジシリレン基、アルキルアリールジシリレン基、アリールジシリレン基などの2価のケイ素含有基；上記2価のケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した2価のゲルマニウム含有基；上記2価のケイ素含有基のケイ素をスズに置換した2価のスズ含有基置換基などであり、 R' は、前記 R' 、 R^2 と同様のハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基である。

【0046】このうち2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基であることが好ましく、さらに2価のケイ素含有基であることが好ましく、このうち特にアルキルシリレン基、アルキルアリールシリレン基、アリールシリレン基であることが好ましい。以下に上記式[B]で表される遷移金属化合物の具体的な例を示す。

【0047】

【化6】



| R ¹ | R ² | R ⁵ | R ⁶ | R ⁸ | R ⁹ | R ¹⁰ | R ¹¹ | Y | X ¹ | X ² | M |
|--------------------------------|-----------------|--------------------------------|-----------------|----------------|----------------|-----------------|--------------------------------|-------------------------------|----------------|----------------------------------|----|
| H | H | H | H | H | H | H | H | SiMe ₂ | Cl | Cl | Zr |
| CH ₃ | H | H | H | H | H | H | H | SiMe ₂ | Cl | Cl | Zr |
| CH ₃ | H | H | H | H | H | H | H | SiMePh | Cl | Cl | Zr |
| CH ₃ | H | H | H | H | H | H | H | SiPh ₂ | Cl | Cl | Zr |
| CH ₃ | H | H | H | H | H | H | H | Si(pMePh) ₂ | Cl | Cl | Zr |
| CH ₃ | H | H | H | H | H | H | H | Si(pClPh) ₂ | Cl | Cl | Zr |
| CH ₃ | H | H | H | H | H | H | H | C ₂ H ₄ | Cl | Cl | Zr |
| CH ₃ | H | H | H | H | H | H | H | GeMe ₂ | Cl | Cl | Zr |
| CH ₃ | H | H | H | H | H | H | H | SnMe ₂ | Cl | Cl | Zr |
| CH ₃ | H | H | H | H | H | H | H | SiMe ₂ | Br | Br | Zr |
| CH ₃ | H | H | H | H | H | H | H | SiMe ₂ | Cl | OSO ₂ CH ₃ | Zr |
| CH ₃ | H | H | H | H | H | H | H | SiMe ₂ | Cl | SO ₂ CH ₃ | Zr |
| CH ₃ | H | H | H | H | H | H | H | SiMe ₂ | Cl | Cl | Ti |
| CH ₃ | H | H | H | H | H | H | H | SiMe ₂ | Cl | Cl | Hf |
| C ₂ H ₅ | H | H | H | H | H | H | H | SiMe ₂ | Cl | Cl | Zr |
| nC ₃ H ₇ | H | H | H | H | H | H | H | SiMe ₂ | Cl | Cl | Zr |
| C ₆ H ₅ | H | H | H | H | H | H | H | SiMe ₂ | Cl | Cl | Zr |
| CH ₃ | CH ₃ | H | H | H | H | H | H | SiMe ₂ | Cl | Cl | Zr |
| CH ₃ | CH ₃ | H | H | H | H | H | H | SiPh ₂ | Cl | Cl | Zr |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | H | H | H | H | H | SiMe ₂ | Cl | Cl | Zr |
| CH ₃ | H | Cl | H | H | H | H | H | SiMe ₂ | Cl | Cl | Zr |
| CH ₃ | H | CH ₃ | H | H | H | H | H | SiMe ₂ | Cl | Cl | Zr |
| CH ₃ | H | C ₂ H ₅ | H | H | H | H | H | SiMe ₂ | Cl | Cl | Zr |
| CH ₃ | H | C ₆ H ₅ | H | H | H | H | H | SiMe ₂ | Cl | Cl | Zr |
| CH ₃ | H | H | CH ₃ | H | H | H | H | SiMe ₂ | Cl | Cl | Zr |
| CH ₃ | H | CH ₃ | CH ₃ | H | H | H | H | SiMe ₂ | Cl | Cl | Zr |
| CH ₃ | H | CH ₂ * ¹ | CH ₃ | H | H | H | CH ₂ * ¹ | SiMe ₂ | Cl | Cl | Zr |
| CH ₃ | H | H | H | H | H | H | C ₆ H ₅ | SiMe ₂ | Cl | Cl | Zr |

* 1 : R⁵ と R¹¹ とは、互いに結合して 5員環を形成している。

M e : メチル、Ph : フェニル

[0048]

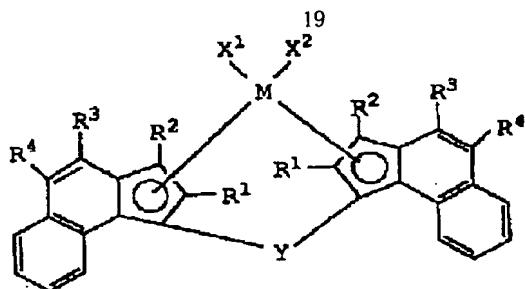
[化7]

* 【0049】本発明では、上記のような化合物においてジルコニウム金属を、チタニウム金属、ハフニウム金属に置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。前記遷移金属化合物は、通常ラセミ体としてオレフィン重合用触媒成分として用いられるが、R型またはS型を用いることもできる。

【0050】本発明においては、また下記式[C]で示される遷移金属化合物(メタロセン化合物)を用いることもできる。

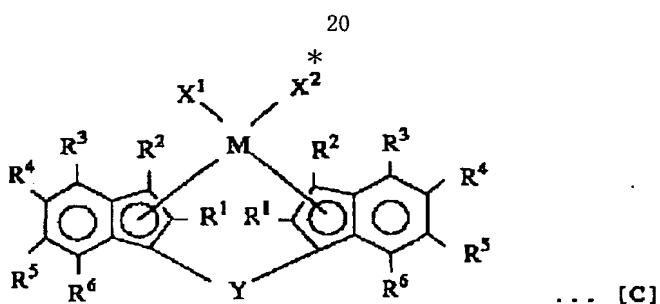
10 【0051】

【化8】



| R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | Y | X ¹ | X ² | M |
|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------|----------------|----------------|----|
| H | H | H | H | SiMe ₂ | Cl | Cl | Zr |
| H | CH ₃ | H | H | SiMe ₂ | Cl | Cl | Zr |
| H | CH ₃ | H | CH ₃ | SiMe ₂ | Cl | Cl | Zr |
| H | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | SiMe ₂ | Cl | Cl | Zr |
| CH ₃ | CH ₃ | H | H | SiMe ₂ | Cl | Cl | Zr |
| CH ₃ | CH ₃ | H | CH ₃ | SiMe ₂ | Cl | Cl | Zr |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | SiMe ₂ | Cl | Cl | Zr |

Me : メチル



【0052】式[C]中、M、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵およびR⁶としては、前記式[B]の場合と同様なものが挙げられる。R³、R⁴、R⁵およびR⁶のうち、R³を含む2個の基が、アルキル基であることが好ましく、R³とR⁵、またはR³とR⁶がアルキル基であることが好ましい。このアルキル基は、2級または3級アルキル基であることが好ましい。また、このアルキル基は、ハロゲン原子、ケイ素含有基で置換されていてもよく、ハロゲン原子、ケイ素含有基としては、R¹、R²で示した置換基が挙げられる。

【0053】R³、R⁴、R⁵およびR⁶で示される基のうち、アルキル基以外の基は、水素原子であることが好ましい。アルキル基(炭素原子数1～20の炭化水素基)としては、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシル、ノルボルニル、アダマンチルなどの鎖状アルキル基および環状アルキル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピル、トリルメチルなどのアリールアルキル基などが挙げられ、2重結合、3重結合を含んでいてもよい。またR¹、R²

、R⁵およびR⁶から選ばれる2種の基が互いに結合して芳香族環以外の单環あるいは多環を形成していてもよい。ハロゲン原子として、具体的には、前記R¹およびR²と同様の基が例示できる。X¹、X²、YおよびR⁷としては、前記式[B]の場合と同様のものが挙げられる。以下に上記式[C]で示されるメタロセン化合物(遷移金属化合物)の具体的な例を示す。

【0054】rac-ジメチルシリレン-ビス(4,7-ジメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2,4,7-トリメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2,4,6-トリメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2,5,6-トリメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2,4,5,6-テトラメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2,4,5,6,7-ペンタメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-n-プロピル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウ

ムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド。

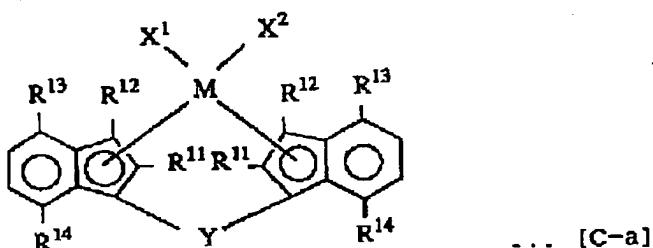
【0055】本発明では、上記のような化合物においてジルコニウム金属を、チタニウム金属、ハフニウム金属に置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。上記遷移金属化合物は、通常ラセミ体として用いられるが、R型またはS型を用いることもできる。このような遷移金属化合物のインデン誘導体配位子は、たとえば前記と同様の反応ルートで、通常の有機合成手法を用いて合成することができる。また上記の式[C]で示される遷移金属化合物(メタロセン化合物)は、これらインデ*

*ン誘導体から既知の方法、たとえば特開平4-268307号公報に記載の方法により合成することができる。

【0056】本発明においては、上記のようなメタロセン化合物のうち、特に下記の一般式[C-a]または[B-a]で示される化合物が好ましく用いられる。一般式[C-a]で示されるメタロセン化合物は、上記式[C]で示される化合物の一部であり、また、一般式[B-a]で示されるメタロセン化合物は、上記式[B]で示される化合物の一部である。

10 【0057】

【化9】



式中、Mは、周期律表第IVB族の遷移金属原子であり、具体的には、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウムであり、特に好ましくはジルコニウムである。

【0058】R¹¹およびR¹²

R¹¹およびR¹²は、水素原子、ハロゲン原子、ハロゲンで置換されていてもよい炭素原子数1～20の炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基であり、炭素原子数1～20の炭化水素基としては、たとえば、メチル、エチル、プロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシル、ノルボルニル、アダマンチル等のアルキル基、ビニル、プロペニル、シクロヘキセニル等のアルケニル基、ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピル等のアリールアルキル基、フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、α-またはβ-ナフチル、メチルナフチル、アントラセニル、フェナントリル、ベンジルフェニル、ピレニル、アセナフチル、フェナレニル、アセアントリレニル、テトラヒドロナフチル、インダニル、ビフェニリル等のアリール基などが挙げられる。

【0059】これらの炭化水素基は、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリフェニルシリル基などの有機シリル基で置換されていてもよい。酸素含有基としては、具体的には、ヒドロオキシ基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ等のアルコキシ基、フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキ

シ等のアリーロキシ基、フェニルメトキシ、フェニルエトキシ等のアリールアルコキシ基などが挙げられる。

【0060】イオウ含有基としては、具体的には、前記酸素含有基の酸素をイオウに置換した置換基、メチルスルホネート、トリフルオロメタンスルfonyne、フェニルスルfonyne、ベンジルスルfonyne、p-トルエンスルfonyne、トリメチルベンゼンスルfonyne、トリイソブチルベンゼンスルfonyne、p-クロルベンゼンスルfonyne、ペンタフルオロベンゼンスルfonyne等のスルfonyne基、メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネート等のスルフィネート基などが挙げられる。

【0061】窒素含有基としては、具体的には、アミノ基、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノ等のアルキルアミノ基、フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノ等のアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基などが挙げられる。

【0062】リン含有基としては、具体的には、ジメチルfosfino基、ジフェニルfosfino基などが挙げられる。R¹¹は、これらのうちでも炭化水素基であることが好ましく、特にメチル基、エチル基、プロピル基の炭素原子数1～3の炭化水素基であることが好ましい。またR¹²は、水素原子、炭化水素基であることが好ましく、特に水素原子あるいは、メチル基、エチル基、プロピル基の炭素原子数1～3の炭化水素基であること

が好ましい。

[0063] R¹³ および R¹⁴

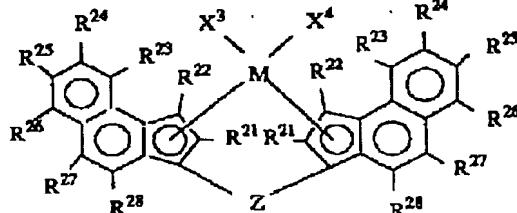
R¹³ および R¹⁴ は、上記に例示したような炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基である。R¹³ は、2 級または 3 級アルキル基であることが好ましい。R¹⁴ は、2 重結合、3 重結合を含んでいてもよい。

[0064] X¹ および X²

X¹ および X² は、互いに同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、上記に例示したような炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基、炭素原子数 1 ~ 20 のハログン化炭化水素基、酸素含有基またはイオウ含有基であり、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基であることが好ましい。

[0065] Y

Y は、炭素原子数 1 ~ 20 の 2 倍の炭化水素基、炭素原子数 1 ~ 20 の 2 倍のハロゲン化炭化水素基、2 倍のケイ素含有基、2 倍のゲルマニウム含有基、2 倍のスズ含有基、-O-、-CO-、-S-、-SO-、-SO₂-、-NR¹⁵-、-P(R¹⁵)₂、-P(O)(R¹⁵)₂、-BR¹⁵- または -A_nR¹⁵- [ただし、R¹⁵ は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基、炭素原子数 1 ~ 20 のハロゲン化炭化水素基] であり、具体的には、メチレン、ジメチルメチレン、1,2-エチレン、ジメチル-1,2-エチレン、1,3-トリメチレン、1,4-テトラメチレン、1,2-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキシレン等のアルキレン基、ジフェニルメチレン、ジフェニル-1,2-エチレン等のアリールアルキレン基などの炭素原子数 1 ~ 20 の 2 倍の炭化水素基；クロロメチレン等の上記炭素原子数 1 ~ 20 の 2 倍の炭化水素基をハロゲン化したハロゲン化炭化水素基；メチルシリレン、ジメチルシリレン、ジエチルシリレン、ジ(n-プロピル)シリレン、ジ(i-プロピル)シリレン、ジ(シクロヘキシル)シリレン、メチルフェニルシリレン、ジフェニルシリレン、ジ(p-トリル)シリレン、ジ(p-クロロフェニル)シリレン等のアルキルシリレン *



... [B-a]

[0070] 式中、M は、周期律表第IVB 族の遷移金属原子であり、具体的には、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウムであり、特に好ましくはジルコニウムである。R²¹ は、互いに同じでも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、好ましくはフッ素原子または塩素原子、ハロゲン化されていてもよい炭素原子数 1 ~ 10、好ましくは 1 ~ 4 のアルキル基、炭素原子数 6 ~ 10、好ましくは 6 ~ 8 のアリール基、-NR₂、-S

* 基、アルキルアリールシリレン基、アリールシリレン基、テトラメチル-1,2-ジシリル、テトラフェニル-1,2-ジシリル等のアルキルジシリル基、アルキルアリールジシリル基、アリールジシリル基などの 2 倍のケイ素含有基；上記 2 倍のケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した 2 倍のゲルマニウム含有基などが挙げられる。

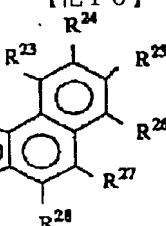
[0066] R¹⁵ は、前記と同様の水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基、炭素原子数 1 ~ 20 のハロゲン化炭化水素基である。これらのうち、Y は、2 倍のケイ素含有基、2 倍のゲルマニウム含有基であることが好ましく、2 倍のケイ素含有基であることがより好ましく、アルキルシリレン基、アルキルアリールシリレン基、アリールシリレン基であることが特に好ましい。以下に上記一般式 [C-a] で表わされるメタロセン化合物の具体的な例を示す。

[0067] rac-ジメチルシリレン-ビス(2,7-ジメチル-4-エチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2,7-ジメチル-4-n-ブロピル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2,7-ジメチル-4-i-ブロピル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリドなど。

[0068] これらの中で、4 位に i-ブロピル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基などの分岐アルキル基を有する化合物が、特に好ましい。本発明では、通常、前記遷移金属化合物のラセミ体がオレフィン重合用触媒成分として用いられるが、R 型または S 型を用いることができる。上記のような遷移金属化合物は、インデン誘導体から既知の方法たとえば特開平 4-268307 号公報に記載されている方法により合成することができる。本発明で好ましく用いられる下記式 [B-a] で示される化合物は、E P-549900 号およびカナダ-2084017 号の明細書に記載されている。

[0069]

[化 10]

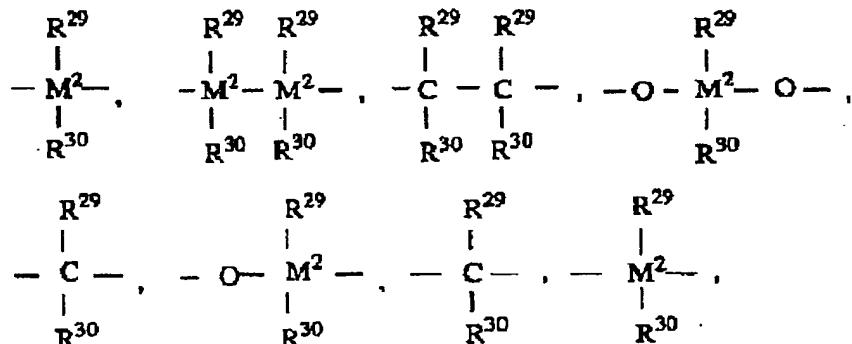


R、-OSiR₃、-SiR₃ または -PR₂ 基（ただし、R はハロゲン原子、好ましくは塩素原子、炭素原子数 1 ~ 10、好ましくは 1 ~ 3 のアルキル基または炭素原子数 6 ~ 10、好ましくは 6 ~ 8 のアリール基）である。

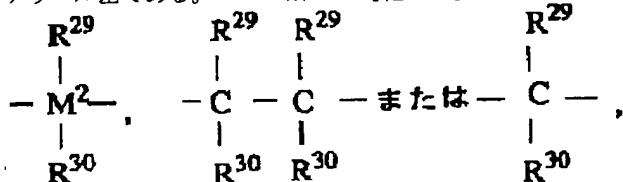
[0071] R²² ~ R²⁸ は、同一でも異なっていてもよく、R²¹ と同様の原子または基であり、これら R²² ~ R²⁸ のうち隣接する少なくとも 2 個の基は、それらの結合

する原子とともに、芳香族環または脂肪族環を形成してもよい。

【0072】 X^3 および X^4 は、互いに同じでも異なつてもよく、水素原子、ハロゲン原子、OH基、炭素原子数1～10、好ましくは1～3のアルキル基、炭素原子数1～10、好ましくは1～3のアルコキシ基、炭素原子数6～10、好ましくは6～8のアリール基、炭素原子数6～10、好ましくは6～8のアリールオキシ*



$=BR^{29}$ 、 $=AIR^{29}$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $=SO$ 、 $=SO_2$ 、 $=NR^{29}$ 、 $=CO$ 、 $=PR^{29}$ または $=P(O)R^{29}$ である。ただし、 R^{29} および R^{30} は、互いに同一でも異なつてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～10、好ましくは1～4のアルキル基、特に好ましくはメチル基、炭素原子数1～10のフルオロアルキル基、好ましくは CF_3 基、炭素原子数6～10、好ましくは6～8のアリール基、炭素原子数6～10のフルオロアリール基、好ましくはペントフルオロフェニル基、炭素原子数1～10、好ましくは1～4のアルコキシ基、特に好ましくはメトキシ基、炭素原子数2～10、好ましくは2～4のアルケニル基、炭素原子数7～40、好ましくは7～10のアリールアルキル基、炭素原子数8～40、好ましくは8～12のアリールアルケニル基、炭素原子数7～40、好ましくは7～12のアルキルアリール基である。



(M^2 はケイ素であり、 R^{29} および R^{30} は、互いに同一でも異なつてもよく、炭素原子数1～4のアルキル基または炭素原子数6～10のアリール基である。) である化合物が好ましく、置換基 R^{22} および R^{28} は、水素原子であり、 $R^{23} \sim R^{27}$ は、炭素原子数1～4のアルキル基または水素原子である化合物がより好ましい。

【0076】さらには、 M は、ジルコニウムであり、 R^{21} は、互いに同一で炭素原子数1～4のアルキル基であり、 R^{22} および R^{23} は、水素原子であり、 $R^{24} \sim R^{28}$

* 基、炭素原子数2～10、好ましくは2～4のアルケニル基、炭素原子数7～40、好ましくは7～10のアリールアルキル基、炭素原子数7～40、好ましくは7～12のアルキルアリール基、炭素原子数8～40、好ましくは8～12のアリールアルケニル基である。

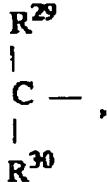
【0073】 Z は、

【化11】

20※【0074】また R^{29} と R^{30} とは、それぞれ、それらの結合する原子とともに環を形成してもよい。 M^2 は、珪素、ゲルマニウムまたはスズである。上述のアルキル基は、直鎖状のまたは枝分かれしたアルキル基であり、ハロゲン(ハロゲン化)はフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子であり、特に好ましくはフッ素原子または塩素原子である。

【0075】このような式 [B-a] で示される化合物のうちでも、 M は、ジルコニウムまたはハフニウムであり、 R^{21} は、互いに同じであり、炭素原子数1～4のアルキル基であり、 $R^{22} \sim R^{28}$ は、互いに同一でも異なつてもよく、水素原子または炭素原子数1～4のアルキル基であり、 X^3 および X^4 は、互いに同一でも異なつてもよく、炭素原子数1～3のアルキル基またはハロゲン原子であり、 Z は、

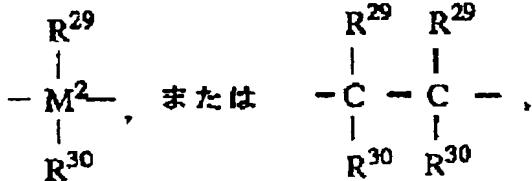
【化12】



27 は、同一でも異なつてもよく、炭素原子数1～4のアルキル基または水素原子であり、 X^3 および X^4 は、いずれも塩素原子であり、 Z は、

【化13】

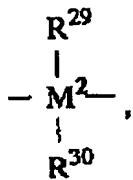
27



(M^2 は、ケイ素であり、 R^{29} および R^{30} は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数1~4のアルキル基または炭素原子数6~10のアリール基である。) である化合物が好ましい。

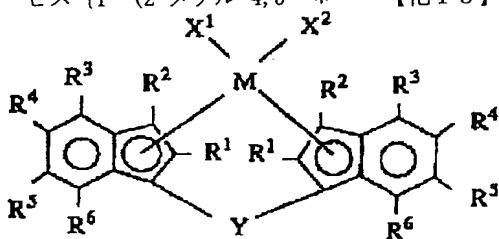
【0077】特に、Mは、ジルコニウムであり、R²¹は、メチル基であり、R²²~R²⁸は、水素原子であり、X' およびX'' は、塩素原子であり、乙は、

【化14】



(M^2 は、ケイ素であり、 R^{29} および R^{30} は、互いに同一でも異なっていてもよく、メチル基またはフェニル基である) である化合物が好ましい。以下にこのような式 [B-a] で示されるメタロセン化合物を数例示す。

【0078】rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4,5-*



式中、Mは、周期律表第IVB族の遷移金属原子であり、具体的には、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウムであり、特に好ましくはジルコニウムである。

【0081】置換基R'

R' は、炭素原子数1~6の炭化水素基であり、具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、ネオペンチル、n-ヘキシル、シクロヘキシル基等のアルキル基、ビニル、プロペニル等のアルケニル基などが挙げられる。これらのうち、インデニル基に結合した炭素が1級のアルキル基が好ましく、さらに炭素原子数1~4のアルキル基が好ましく、特にメチル基およびエチル基が好ましい。

【0082】置換基R²、R⁴、R⁵、R⁶

R²、R⁴、R⁵、R⁶ は、それぞれ同一または相異なる

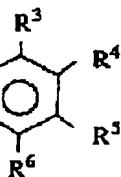
40

* アセナフトシクロペンタジエニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,3-6-トリメチル-4,5-ベンゾインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4,5-アセナフトシクロペンタジエニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1-(4,5-ベンゾインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1-(2,6-ジメチル-4,5-ベンゾインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1-(2,3-6-トリメチル-4,5-ベンゾインデニル)} ジルコニウムジクロリドなど。

【0079】また、上記のような化合物中のジルコニウムを、チタニウムまたはハフニウムに代えた化合物を挙げることもできる。本発明では、通常式 [C-a] または [B-a] で示されるメタロセン化合物のラセミ体が触媒成分として用いられるが、R型またはS型を用いることもできる。上記のようなメタロセン化合物は、2種以上組合わせて用いることもできる。次に、本発明で好ましく用いられる長鎖分岐型のエチレン・α-オレフィンランダム共重合体の調製に際して用いられるメタロセン化合物 [a] としては、下記の一般式 [II] で示される化合物が挙げられる。

【0080】

【化15】



... [II]

ついていてもよく、水素原子、ハログン原子またはR' と同様の炭素原子数1~6の炭化水素基である。ここでハログン原子は、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素である。

【0083】置換基R'

R' は、炭素原子数6~16のアリール基である。このアリール基は、ハログン原子、炭素原子数1~20の炭化水素基、有機シリル基で置換されていてもよい。アリール基としては、具体的には、フェニル基、α-ナフチル基、β-ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基、ピレニル基、アセナフチル基、フェナレニル基、アセアントリレニル基、テトラヒドロナフチル基、インダニル基、ビフェニリル基などが挙げられる。これらのうち、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基が好ましい。

【0084】また、このアリール基の置換基である炭素

50

原子数1～20の炭化水素基としては、たとえば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシリ、シクロヘキシリ、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシリ、ノルボルニル、アダマンチル等のアルキル基、ビニル、プロペニル、シクロヘキセニル等のアルケニル基、ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピル等のアリールアルキル基、上記例示のアリール基、およびトリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、メチルナフチル、ベンジルフェニル等のアリール基などが挙げられる。また、有機シリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリフェニルシリル基などが挙げられる。

【0085】 X^1 および X^2

X^1 および X^2 は、水素原子、ハロゲン原子、ハロゲンで置換されていてもよい炭素原子数1～20の炭化水素基、酸素含有基またはイオウ含有基である。具体的には、前記と同様のハロゲン原子および炭化水素基が挙げられる。また、酸素含有基としては、具体的には、ヒドロオキシ基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ等のアルコキシ基、フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシ等のアリロキシ基、フェニルメトキシ、フェニルエトキシ等のアリールアルコキシ基などが挙げられる。イオウ含有基としては、具体的には、前記酸素含有基の酸素をイオウに置換した置換基、メチルスルホネート、トリフルオロメタンスルfonyネート、フェニルスルfonyネート、ベンジルスルfonyネート、p-トルエンスルfonyネート、トリメチルベンゼンスルfonyネート、トリイソブチルベンゼンスルfonyネート、p-クロルベンゼンスルfonyネート、ベンタフルオロベンゼンスルfonyネート等のスルfonyネート基、メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ベンタフルオロベンゼンスルフィネート等のスルフィネート基などが挙げられる。これらのうち、 X^1 および X^2 は、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基であることが好ましい。

【0086】 Y

Y は、炭素原子数1～20の2価の炭化水素基、炭素原子数1～20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、 $-O-$ 、 $-C O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^7-$ 、 $-P(R^7)_2-$ 、 $-P(O)(R^7)-$ 、 $-BR^7-$ または $-A_1R^7-$ （ただし、 R^7 は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基）であり、具体的には、メチレン、ジメチルメチレン、1,2-エチレン、ジメチル-1,2-エチレン、1,3-トリメチレン、1,4-テトラメチレン、1,2-シクロヘキシリ、1,4-シクロヘキシリ等のアルキレン基、ジフェニルメチレン、ジフェニル-1,2-エチレン等のアリールアルキレン基などの炭素原子数1

～20の2価の炭化水素基；クロロメチレン等の上記炭素原子数1～20の2価の炭化水素基をハロゲン化したハロゲン化炭化水素基；メチルシリレン、ジメチルシリレン、ジエチルシリレン、ジ(n-プロピル)シリレン、ジ(i-プロピル)シリレン、ジ(シクロヘキシリ)シリレン、メチルフェニルシリレン、ジフェニルシリレン、ジ(p-トリル)シリレン、ジ(p-クロロフェニル)シリレン等のアルキルシリレン基、アルキルアリールシリレン基、アリールシリレン基、テトラメチル-1,2-ジシリル、テトラフェニル-1,2-ジシリル等のアルキルジシリル基、アルキルアリールジシリル基、アリールジシリル基などの2価のケイ素含有基；上記2価のケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した2価のゲルマニウム含有基などが挙げられる。

【0087】 R^7 は、前記と同様のハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基である。これらのうち、 Y は、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基であることが好ましく、2価のケイ素含有基であることがより好ましく、アルキルシリレン基、アルキルアリールシリレン基、アリールシリレン基であることが特に好ましい。

【0088】以下に上記一般式 [II] で表わされるメタロセン化合物の具体例を示す。 rac -ジメチルシリレン-ビス(4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、 rac -ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、 rac -ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-(α -ナフチル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、 rac -ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-(β -ナフチル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、 rac -ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-(1-アントラセニル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、 rac -ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-(2-アントラセニル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、 rac -ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-(9-アントラセニル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、 rac -ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-(9-フェナントリル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリドなど。

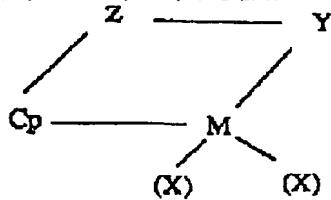
【0089】また、上記のような化合物中のジルコニウムをチタニウム、ハフニウムに代えた化合物を挙げることもできる。本発明では、通常、上記メタロセン化合物のラセミ体が触媒成分として用いられるが、 R 型または S 型を用いることもできる。本発明では、上記のようなメタロセン化合物を2種以上組合させて用いることができる。このようなメタロセン化合物は、Journal of Org. Anometallic Chem. 288(1985)、第63～67頁、ヨーロッパ特許出願公開第0,320,762号明細書に準じて製造することができる。

【0090】また、上記一般式 [II] で示されるメタロセン化合物のほかに、下記一般式 [III] で示されるメ

タロセン化合物が挙げられる。

$L^{\alpha} MX_2 \cdots [III]$

(Mは、周期率表第IV族またはランタニド系列の金属であり、 L^{α} は、非局在化π結合基の誘導体であり、金属M活性サイトに拘束幾何形状を付与しており、Xは、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または20以下の炭素原子、ケイ素原子またはゲルマニウム原子を含有*)



Mは、チタン、ジルコニウムまたはハフニウムであり、Xは、上記と同様である。Cpは、Mにπ結合しており、かつ置換基Zを有する置換シクロペントジエニル基またはその誘導体である。

【0092】Zは、酸素、イオウ、ホウ素または周期率表第IVA族の元素(例えば、シリコン、ゲルマニウム、スズ)であり、Yは、窒素、リン、酸素またはイオウを含む配位子であり、ZとYとで縮合環を形成してもよい。このような式[III-a]で表わされる化合物としては、具体的には、(ジメチル(t-ブチルアミド)(テトラメチル-η₅-シクロペントジエニル)シラン)チタンジクロリド、((t-ブチルアミド)(テトラメチル-η₅-シクロペントジエニル)-1,2-エタンジイル)チタンジクロリド、(ジベンジル(t-ブチルアミド)(テトラメチル-η₅-シクロペントジエニル)シラン)チタンジクロリド、(ジメチル(t-ブチルアミド)(テトラメチル-η₅-シクロペントジエニル)シラン)ジベンジルチタン、(ジメチル(t-ブチルアミド)(テトラメチル-η₅-シクロペントジエニル)シラン)ジメチルチタン、((t-ブチルアミド)(テトラメチル-η₅-シクロペントジエニル)-1,2-エタンジイル)ジベンジルチタン、((メチルアミド)(テトラメチル-η₅-シクロペントジエニル)-1,2-エタンジイル)ジネオペンチルチタン、((フェニルホスフィド)(テトラメチル-η₅-シクロペントジエニル)メチレン)ジフェニルチタン、(ジベンジル(t-ブチルアミド)(テトラメチル-η₅-シクロペントジエニル)シラン)ジベンジルチタン、(ジメチル(ベンジルアミド)(η₅-シクロペントジエニル)シラン)ジ(トリメチルシリル)チタン、(ジメチル(フェニルホスフィド)-1-(テトラメチル-η₅-シクロペントジエニル)シラン)ジベンジルチタン、((テトラメチル-η₅-シクロペントジエニル)-1,2-エタンジイル)ジベンジルチタン、(2-η₅-(テトラメチル-シクロペントジエニル)-1-メチル-エタノレート(2-))ジベンジルチタン、(2-η₅-(テトラメチル-シクロペントジエニル)-1-メチル-エタノレート(2-

20

30

40

50

*)する炭化水素基、シリル基またはゲルミル基である。)このような式[III]で示される化合物のうちでも、具体的に、下記式[III-a]で示される化合物が好ましい。

【0091】

【化16】

... [III-a]

-)ジメチルチタン、(2-((4a,4b,8a,9,9a-η)-9H-フルオレン-9-イル)シクロヘキサノレート(2-))ジメチルチタン、(2-((4a,4b,8a,9,9a-η)-9H-フルオレン-9-イル)シクロヘキサノレート(2-))ジベンジルチタンなどが挙げられる。

【0093】本発明では、上記のような式[III]で表わされるメタロセン化合物は、2種以上組み合わせて用いることもできる。上記説明においては、メタロセン化合物としてチタン化合物について例示したが、チタンを、ジルコニウムまたはハフニウムに置換した化合物を例示することもできる。これらの化合物は、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。長鎖分岐型のエチレン・α-オレフィンランダム共重合体の調製に際し、上述したメタロセン化合物の中でも、上記一般式[II]で示されるメタロセン化合物が好ましく用いられる。

【0094】有機アルミニウムオキシ化合物[b]

本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物

[b]は、従来公知のアルミノオキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

【0095】従来公知のアルミノオキサンは、たとえば下記のような方法によって製造することができる。

(1) 吸着水を含有する化合物あるいは結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して反応させて炭化水素の溶液として回収する方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接、水、氷または水蒸気を作用させて炭化水素の溶液として回収する方法。

(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリ

アルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。なお、このアルミニオキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミニオキサン溶液から溶媒あるいは未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解してもよい。

【0096】アルミニオキサンの製造の際に用いられる有機アルミニウム化合物としては、具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ_n-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリsec-ブチルアルミニウム、トリtert-ブチルアルミニウムなどが挙げられる。これらの中では、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが特に好ましい。また、アルミニオキサンの製造の際に用いられる有機アルミニウム化合物としては、式(*i-C_xH_y*)_A1_x(C₅H₁₀)_A(式中、x、y、zは正の数であり、z ≥ 2xである。)で示されるイソブレニルアルミニウムを用いることもできる。上記の有機アルミニウム化合物は、2種以上組合せて用いることもできる。

【0097】アルミニオキサンの製造の際に用いられる溶媒としては、たとえばベンゼン、トルエン、キシリソ、クメン、シメン等の芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカン等の脂肪族炭化水素、シクロペシタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタン等の脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分、および上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハログン化物、とりわけ塩素化物、臭素化物等の炭化水素溶媒が挙げられる。さらに、エチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち、特に芳香族炭化水素が好ましい。

【0098】メタロセン化合物【a】と反応してイオン対を形成する化合物【c】

本発明で用いられるメタロセン化合物【a】と反応してイオン対を形成する化合物【c】としては、特表平1-501950号公報、特表平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207704号公報、US-5321106号公報などに記載されたルイス酸、イオン性化合物およびボラン化合物、カルボラン化合物を挙げることができる。

【0099】ルイス酸としては、Mg含有ルイス酸、A₁含有ルイス酸、B含有ルイス酸などが挙げられ、これらのうちB含有ルイス酸が好ましい。ホウ素原子を含有するルイス酸としては、具体的には、下記一般式で表わされる化合物を例示することができる。



(式中、R¹、R²およびR³は、それぞれ独立して、フッ素原子、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基、またはフッ素原子を示す。) 上記一般式で表わされる化合物としては、具体的には、トリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(4-フルオロメチルフェニル)ボロン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン、トリス(p-トリル)ボロン、トリス(o-トリル)ボロン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ボロンなどが挙げられる。これらのうちでは、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロンが特に好ましい。

【0100】本発明で用いられるイオン性化合物は、カチオン性化合物とアニオン性化合物とからなる塩である。アニオンは前記メタロセン化合物【a】と反応することによりメタロセン化合物【a】をカチオン化し、イオン対を形成することにより遷移金属カチオン種を安定化させる働きがある。そのようなアニオンとしては、有機ホウ素化合物アニオン、有機ヒ素化合物アニオン、有機アルミニウム化合物アニオンなどがあり、比較的嵩高で遷移金属カチオン種を安定化させるアニオンが好ましい。カチオンとしては、金属カチオン、有機金属カチオン、カルボニウムカチオン、トリピウムカチオン、オキソニウムカチオン、スルホニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどが挙げられる。具体的には、トリフェニルカルベニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、N,N-ジメチルアンモニウムカチオン、フェロセニウムカチオンなどを例示することができる。

【0101】本発明においては、有機ホウ素化合物アニオンを有するイオン性化合物が好ましい。具体的には、トリエチルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ(p-トリル)ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ(o-トリル)ホウ素、トリブチルアンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ(o,p-ジメチルフェニル)ホウ素、トリブチルアンモニウムテトラ(m,m-ジメチルフェニル)ホウ素、トリブチルアンモニウムテトラ(p-トリフルオロメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(o-トリル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(4-フルオロフェニル)ホウ素等のトリアルキル置換アンモニウム塩、N,N-ジメチルアリニウムテトラ(フェニル)ホウ素、N,N-ジエチルアリニウムテトラ(フェニル)ホウ素、N,N-2,4,6-ペンタメチルアリニウムテトラ(フェニル)ホウ素等のN,N-ジアルキルアリニウム塩、ジ(n-プロピル)アンモニウムテトラ(ペンタフル

40 p-ジメチルフェニル)ホウ素、トリブチルアンモニウムテトラ(m,m-ジメチルフェニル)ホウ素、トリブチルアンモニウムテトラ(p-トリフルオロメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(o-トリル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(4-フルオロフェニル)ホウ素等のトリアルキル置換アンモニウム塩、N,N-ジメチルアリニウムテトラ(フェニル)ホウ素、N,N-ジエチルアリニウムテトラ(フェニル)ホウ素、N,N-2,4,6-ペンタメチルアリニウムテトラ(フェニル)ホウ素等のN,N-ジアルキルアリニウム塩、ジ(n-プロピル)アンモニウムテトラ(ペンタフル

オロフェニル) ホウ素、ジシクロヘキシリアンモニウムテトラ(フェニル) ホウ素等のジアルキルアンモニウム塩、トリフェニルホスフォニウムテトラ(フェニル) ホウ素、トリ(メチルフェニル) ホスフォニウムテトラ(フェニル) ホウ素、トリ(ジメチルフェニル) ホスフォニウムテトラ(フェニル) ホウ素等のトリアリールホスフォニウム塩などが挙げられる。

【0102】本発明では、ホウ素原子を含有するイオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル) ポレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル) ポレート、フェロセニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル) ポレートも挙げることができる。また、以下のようなホウ素原子を含有するイオン性化合物も例示できる。(なお、以下に列挙するイオン性化合物における対向イオンは、トリ(n-ブチル) アンモニウムであるが、これに限定されない。) アニオンの塩、たとえばビス[トリ(n-ブチル) アンモニウム] ノナポレート、ビス[トリ(n-ブチル) アンモニウム] デカポレート、ビス[トリ(n-ブチル) アンモニウム] ウンデカポレート、ビス[トリ(n-ブチル) アンモニウム] ドデカポレート、ビス[トリ(n-ブチル) アンモニウム] デカクロロデカポレート、ビス[トリ(n-ブチル) アンモニウム] ドデカクロロドデカポレート、トリ(n-ブチル) アンモニウム-1-カルバデカポレート、トリ(n-ブチル) アンモニウム-1-カルバウンデカポレート、トリ(n-ブチル) アンモニウム-1-カルバドデカポレート、トリ(n-ブチル) アンモニウム-1-トリメチルシリル-1-カルバデカポレート、トリ(n-ブチル) アンモニウムプロモ-1-カルバドデカポレートなど、さらには下記のようなボラン化合物、カルボラン化合物などを挙げができる。これらの化合物は、ルイス酸、イオン性化合物として用いられる。

【0103】ボラン化合物、カルボラン錯化合物、およびカルボランアニオンの塩としては、たとえばデカボラン(14)、7,8-ジカルバウンデカボラン(13)、2,7-ジカルバウンデカボラン(13)、ウンデカハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボラン、ドデカハイドライド-11-メチル-2,7-ジカルバウンデカボラン、トリ(n-ブチル) アンモニウム6-カルバデカポレート(14)、トリ(n-ブチル) アンモニウム6-カルバデカポレート(12)、トリ(n-ブチル) アンモニウム7-カルバウンデカポレート(13)、トリ(n-ブチル) アンモニウム7,8-ジカルバウンデカポレート(12)、トリ(n-ブチル) アンモニウム2,9-ジカルバウンデカポレート(12)、トリ(n-ブチル) アンモニウムドデカハイドライド-8-メチル7,9-ジカルバウンデカポレート、トリ(n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-8-エチル-7,9-ジカルバウンデカポレート、トリ(n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-8-ブチル

-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-8-アリル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-9-トリメチルシリル-7,8-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-4,6-ジプロモ-7-カルバウンデカボレートなどが挙げられる。

【0104】カルボラン化合物、およびカルボランの塩としては、たとえば4-カルバノナボラン(14)、1,3-ジカルバノナボラン(13)、6,9-ジカルバデカボラン(14)、ドデカハイドライド-1-フェニル-1,3-ジカルバノナボラン、ドデカハイドライド-1-メチル-1,3-ジカルバノナボラン、ウンデカハイドライド-1,3-ジメチル-1,3-ジカルバノナボランなどが挙げられる。

【0105】さらに、以下のような化合物も例示できる。(なお、以下に列挙するイオン性化合物における対向イオンは、トリ(n-ブチル) アンモニウムであるが、これに限定されない。) 金属カルボランの塩および金属ボランアニオン、たとえばトリ(n-ブチル) アンモニウムビス(ノナハイドライド-1,3-ジカルバノナボレート) コバルテート(III)、トリ(n-ブチル) アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) フェレート(鉄酸塩)(III)、トリ(n-ブチル) アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) コバルテート(III)、トリ(n-ブチル) アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) ニッケレート(III)、トリ(n-ブチル) アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) キュブレート(銅酸塩)(III)、トリ(n-ブチル) アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) アウレート(金属塩)(III)、トリ(n-ブチル) アンモニウムビス(ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート) フェレート(III)、トリ(n-ブチル) アンモニウムビス(ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート) クロメート(クロム酸塩)(III)、トリ(n-ブチル) アンモニウムビス(トリプロモオクタハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) コバルテート(II)

I)、トリ(n-ブチル) アンモニウムビス(ドデカハイドライドジカルバドデカボレート) コバルテート(II I)、ビス[トリ(n-ブチル) アンモニウム] ビス(ドデカハイドライドドデカボレート) ニッケレート(II I)、トリス[トリ(n-ブチル) アンモニウム] ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) クロメート(III)、ビス[トリ(n-ブチル) アンモニウム] ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) マンガネート(IV)、ビス[トリ(n-ブチル) アンモニウム] ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) コバルテート(III)、ビス

[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)ニッケレート(IV)などが挙げられる。上記のような化合物[c]は、2種以上組合させて用いることもできる。

【0106】有機アルミニウム化合物[d]

本発明で用いられる有機アルミニウム化合物[d]は、たとえば下記一般式(a)で示すことができる。



(式中、 R^5 は炭素原子数1~12の炭化水素基であり、Xはハロゲン原子または水素原子であり、nは1~3である。)

上記式(a)において、 R^5 は炭素原子数1~12の炭化水素基、たとえばアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であり、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基などである。

【0107】このような有機アルミニウム化合物としては、具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウム等のトリアルキルアルミニム、イソブレニルアルミニウム等のアルケニルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムブロミド等のジアルキルアルミニウムハライド、メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソブロピルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミド等のアルキルアルミニウムセスキハライド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソブロピルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジブロミド等のアルキルアルミニウムジハライド、ジエチルアルミニウムハイドライド等のアルキルアルミニウムハイドライドなどが挙げられる。

【0108】また、有機アルミニウム化合物[d]として、下記の式(b)で表わされる化合物を用いることもできる。



(式中、 R^5 は、上記式(a)における R^5 と同様であり、Yは、 $-OR^6$ 基、 $-OSiR^7$ 基、 $-OAlR^8$ 基、 $-NR^9$ 基、 $-SiR^{10}$ 基または $-N(R'')$ 基であり、nは1~2であり、 R^6 、 R^7 、 R^8 および R^{10} は、メチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基などであり、 R'' は、水素原子、メチル基、エチル基、イソブロピル基、フェニル基、トリメチルシリル基などであり、 R^{10}

および R'' は、メチル基、エチル基などである。)このような有機アルミニウム化合物としては、具体的には、以下のようない化合物が挙げられる。

【0109】(i) $R^5_A1(OR^6)_{3-n}$ で表わされる化合物、たとえばジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムメトキシドなど。

(ii) $R^5_A1(OSiR^7)_{3-n}$ で表わされる化合物、たとえば $(C_2H_5)_2A1(OSi(CH_3)_3)$ 、 $(iso-C_4H_9)_2A1(OSi(CH_3)_3)$ 、 $(iso-C_4H_9)_2A1(OSi(C_2H_5)_3)$ など。

(iii) $R^5_A1(OAlR^8)_{3-n}$ で表わされる化合物、たとえば $(C_2H_5)_2A1(OAl(C_2H_5)_2)$ 、 $(iso-C_4H_9)_2A1(OAl(iso-C_4H_9)_2)$ など。

(iv) $R^5_A1(NR^9)_{3-n}$ で表わされる化合物、たとえば $(CH_3)_2A1(N(C_2H_5)_2)$ 、 $(C_2H_5)_2A1(NH(C_2H_5))$ 、 $(CH_3)_2A1[N(Si(CH_3)_3)_2]$ 、 $(iso-C_4H_9)_2A1[N(Si(CH_3)_3)_2]$ など。

(v) $R^5_A1(SiR^{10})_{3-n}$ で表わされる化合物、たとえば $(iso-C_4H_9)_2A1(Si(CH_3)_3)$ など。本発明では、これらのうちでも R^5_A1 、 $R^5_A1(OR^6)$ 、 $R^5_A1(OAlR^8)_{3-n}$ で表わされる有機アルミニウム化合物を好適な例として挙げることができ、 R^5 がイソアルキル基であり、n=2である化合物が特に好みしい。これらの有機アルミニウム化合物は、2種以上組合させて用いることもできる。

【0110】本発明で用いられる特定のメタロセン系触媒は、上記のようなメタロセン化合物[a]を含んでおり、たとえば上記したようにメタロセン化合物[a]と、有機アルミニウムオキシ化合物[b]とから形成することができる。また、メタロセン化合物[a]と、メタロセン化合物[a]と反応してイオン対を形成する化合物[c]とから形成されてもよく、さらにメタロセン化合物[a]とともに、有機アルミニウムオキシ化合物[b]とメタロセン化合物[a]とが反応してイオン対を形成する化合物[c]とを併用することもできる。また、これらの態様において、さらに有機アルミニウム化合物[d]を併用することが特に好みしい。

【0111】本発明では、上記メタロセン化合物[a]は、重合容積1リットル当り、遷移金属原子に換算して、通常、約0.00005~0.1ミリモル、好ましくは約0.0001~0.05ミリモルの量で用いられる。また有機アルミニウムオキシ化合物[b]は、遷移金属原子1モルに対して、アルミニウム原子が、通常、約1~10,000モル、好ましくは10~5,000モルとなるような量で用いることができる。メタロセン化合物[a]と反応してイオン対を形成する化合物[c]は、遷移金属原子1モルに対して、ボロン原子

が、通常、約0.5～2.0モル、好ましくは1～1.0モルとなるような量で用いられる。さらに有機アルミニウム化合物〔d〕は、有機アルミニウムオキシ化合物

〔b〕中のアルミニウム原子またはイオン対を形成する化合物〔c〕中のボロン原子1モルに対して、通常、約0～1,000モル、好ましくは約0～500モルとなるような量で必要に応じて用いられる。上記のようなメタロセン系触媒を用いて、エチレンと、炭素原子数6～20の α -オレフィンとを共重合させると、優れた重合活性で直鎖状または長鎖分岐型のエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体を得ることができる。

【0112】本発明では、エチレンと、炭素原子数6～20の α -オレフィンとを共重合させる際に、メタロセン系触媒を構成する上記メタロセン化合物〔a〕、有機アルミニウムオキシ化合物〔b〕、イオン対を形成する化合物〔c〕、さらには有機アルミニウム化合物〔d〕をそれぞれ別々に重合反応器に供給してもよいし、また予めメタロセン化合物〔a〕を含有するメタロセン系触媒を調製してから共重合反応に供してもよい。

【0113】またメタロセン系触媒を調製する際には、触媒成分と反応不活性な炭化水素溶媒を用いることができ、不活性炭化水素溶媒としては、具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油等の脂肪族炭化水素、シクロペタン、シクロヘキサン、メチルシクロペタン等の脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素を用いることができる。これらの炭化水素溶媒は、単独で、あるいは組合させて用いることができる。上記メタロセン化合物〔a〕、有機アルミニウムオキシ化合物〔b〕、イオン対を形成する化合物〔c〕および有機アルミニウム化合物〔d〕は、通常-100～200℃、好ましくは-70～100℃で混合接触させることができる。

【0114】本発明では、エチレンと、炭素原子数6～20の α -オレフィンとの共重合は、通常40～200℃、好ましくは50～150℃、特に好ましくは60～120℃で、大気圧～100kg/cm²、好ましくは大気圧～50kg/cm²、特に好ましくは大気圧～30kg/cm²の条件下で行なうことができる。この共重合反応は、種々の重合方法で実施することができるが、溶液重合により行なうことが好ましい。この際重合溶媒としては、上記のような炭化水素溶媒を用いることができる。共重合は、バッチ式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行なうことができるが、連続式で行なうことが好ましい。さらに重合を反応条件を変えて2段以上に分けて行なうこともできる。また、本発明で好ましく用いられる直鎖状および長鎖分岐型のエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体は、上述したような方法により得られるが、これらの共重合体の分子量は、重合温度などの

10

重合条件を変更することにより調節することができ、また水素（分子量調節剤）の使用量を制御することにより調節することもできる。

【0115】本発明の水性分散体の他の成分（2）は、重合体鎖に結合したカルボン酸またはカルボン酸塩の基を有する水不溶性の熱可塑性重合体（2-1）、及び／または炭素数25～60の脂肪酸または脂肪酸の塩もしくはエステル（2-2）である。

【0116】ここでいう熱可塑性重合体は疎水性であり、水に不溶または水によって膨潤しない特性を有するため、水中への分散性を欠く重合体である。この熱可塑性重合体は、実質的にカルボキシル基を持たない重合体であり、たとえば、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ4-メチル-1-ペンテンあるいはエチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン等の α -オレフィンの単独重合体またはこれらの α -オレフィンの2種以上の組み合わせからなるランダムあるいはブロック共重合体であるポリオレフィン；エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・ビニルアルコール共重合体、エチレン・塩化ビニル共重合対等のエチレン・ビニル化合物共重合体；ポリスチレン、アクリロニトリル・スチレン共重合体、ABS、 α -メチルスチレン・スチレン共重合体等のスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニル・塩化ビニリデン共重合体、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチル等のビニル化合物を含む重合体；ナイロン6、ナイロン6-6、ナイロン6-10、ナイロン11、ナイロン12等のポリアミド；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等の熱可塑性ポリエステル、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキサイドなどが挙げられる。本発明においては、熱可塑性重合体は1種単独でも2種以上を組み合わせたものでも良い。

30

【0117】これらの熱可塑性重合体の中では、オレフィン系重合体が好ましく、特に、ポリエチレン、ポリブチレン、ポリ-1-ブテン、ポリ-3-メチル-1-ブテン、ポリ-4-メチル-1-ペンテン、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・1-ブテン共重合体、プロピレン・1-ブテン共重合体で代表される、エチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-ヘキサン、1-デセン、1-ドデセン等の α -オレフィンの単独または共重合体；エチレン・ブタジエン共重合体、エチレン・エチリデンノルボルネン共重合体で代表される、 α -オレフィンと共にジエンまたは非共役ジエンとの共重合体；エチレン・プロピレン・ブタジエン3元共重合体、エチレン・プロピレン・ジシクロペンジエン3元共重合体、エチレン・プロピレン・エチリデンノルボルネン3元共重合体、エチレン・プロピレ

40

50

ン・1、5-ヘキサジエン3元共重合体等で代表される α -オレフィンの2種以上と共にジエンまたは非共役ジエンとの共重合体が好ましい。これらの中でも、 α -オレフィンの単独重合体または共重合体が好ましい。また、熱可塑性重合体(2)は、エチレン-プロピレン共重合体エラストマーまたはエチレン-プロピレン-ジエン共重合体エラストマー等のエラストマー状のものであっても良い。

【0118】また、上記熱可塑性重合体は、適正な範囲の溶融粘度を有する溶融物が形成でき、溶融混練が容易となる点で、メルトフローレート(ASTM D1238MFR)が1g/10分以上のものが好ましく、特に、5g/10分以上のものが好ましい。しかし、アニオン及び/またはノニオン型界面活性剤と有機溶剤の組み合わせを使用することにより、メルトフローレートが実質上ゼロの樹脂、たとえば重量平均分子量(Mw)が50万以上の超高分子量オレフィン系樹脂の水性分散体を製造することが可能になる。

【0119】本発明に使用される、重合体鎖に結合したカルボン酸またはカルボン酸塩の基を有する水不溶性の熱可塑性重合体(2-1)は、上記の熱可塑性重合体に、中和されているか、あるいは中和されていないカルボン酸基を有する単量体(A)、及び/またはケン化されているか、あるいはケン化されていないカルボン酸エステル基を有する単量体(B)を、グラフト共重合して得られる重合体(2-1A)；上記熱可塑性重合体を構成する単量体と、単量体(A)及び/または単量体

(B)とを、ブロック共重合、ランダム共重合等の重合によって得られる重合体(2-1B)、もしくは、これらの重合体(2-1A)または(2-1B)が有する中和されていないカルボン酸基またはケン化されていないカルボン酸エステルの1部を、さらに、塩基性物質により中和またはケン化して得られるものである。

【0120】この重合体鎖に結合したカルボン酸またはカルボン酸塩の基を有する水不溶性の熱可塑性重合体(2-1)中のカルボン酸またはその塩は、その合計が重合体1グラム中に式:-COO-で表される基に換算して、0.1~5ミリモル当量、特に好ましくは0.2~4ミリモル当量含有するように調整される。

【0121】カルボン酸基を有する単量体(A)またはカルボン酸エステル基を有する単量体(B)としては、たとえば、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ナジック酸(エンドシス-ビシクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2、3-ジカルボン酸)、無水マレイン酸、無水シトラコン酸等の不飽和カルボン酸、または、これらの不飽和カルボン酸のメチル、エチル、プロピル等のモノエステル、ジエステル等が例示できる。

【0122】また、上記熱可塑性重合体に、単量体

(A)及び/または単量体(B)をグラフト共重合して得られる重合体(2-1A)の具体例として、オレフィン系重合体に、前記単量体(A)及び/または単量体(B)、特に、エチレン系不飽和カルボン酸、その無水物あるいはそのエステル等の単量体をグラフト共重合したもののが挙げられる。このオレフィン系重合体に、エチレン系不飽和カルボン酸、その無水物、あるいはそのエステルの単量体がグラフト共重合によって導入される量は、式:-COO-で表される基に換算して少なくとも0.1ミリモル/1g重合体、好ましくは0.1~5ミリモル/1g重合体の範囲である。

【0123】また、上記熱可塑性重合体を構成する単量体と、単量体(A)及び/または単量体(B)とを、ブロック共重合、ランダム共重合等の重合により得られる熱可塑性重合体(2-1B)の具体例として、 α -オレフィンと、前記単量体(A)及び/または単量体(B)、特に、エチレン系不飽和カルボン酸またはそのエステルとを共重合したものが挙げられる。

【0124】重合体(2-1A)または(2-1B)を中和及びケン化する場合に用いられる塩基性物質としては、たとえば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニア、アミン等の水中で塩基として作用する物質；アルカリ金属の酸化物、水酸化物、弱塩基、水素化物、アルカリ土類金属の酸化物、水酸化物、弱塩基、水素化物等の水中で塩基として作用する物質；これら金属のアルコキシドなどを挙げることができる。このような塩基性物質の具体例を以下に示す。

【0125】1) アルカリ金属としては、たとえば、ナトリウム、カリウム、アルカリ土類金属としては、たとえば、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等が挙げられる。

2) アミンとしては、たとえば、ヒドロキシルアミン、ヒドラジン等の無機アミン；メチルアミン、エチルアミン、エタノールアミン、シクロヘキシリルアミン等が挙げられる。

3) アルカリ金属及びアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物、水素化物としては、たとえば、酸化ナトリウム、過酸化ナトリウム、酸化カリウム、過酸化カリウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウムなどが挙げられる。

4) アルカリ金属及びアルカリ土類金属の弱塩基としては、たとえば、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素カルシウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸カルシウム等が挙げられる。

5) アンモニア及びアミンの化合物としては、たとえば、水酸化アンモニウム、4級アンモニウム化合物、た

とえば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、ヒドラジン水和物等を挙げることができる。

【0126】本発明に使用される、重合体鎖に結合したカルボン酸またはカルボン酸塩の基を有する水不溶性の熱可塑性重合体(2-1)において、塩基性物質により中和またはケン化されたカルボン酸塩あるいはカルボン酸エステル基としては、カルボン酸ナトリウム、カルボン酸カリウム等のカルボン酸アルカリ金属塩、カルボン酸アンモニウムが好適である。

【0127】また、本発明において、成分(2)として、炭素数25~60の脂肪酸または脂肪酸の塩もしくはエステル(2-2)も用いられる。炭素数25~60の脂肪酸の塩は、炭素数25~60の脂肪酸を中和及び/または炭素数25~60の脂肪酸のエステルをケン化して得ることができる。この炭素数25~60の脂肪酸の塩としては、好ましくは炭素数25~40の脂肪酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アミン等の塩が挙げられる。さらに、炭素数25~60の脂肪酸のエステルは、エステルを構成するアルコール残基が、炭素数2~30であるものが好ましく、特に炭素数6~20であるものが好ましい。アルコール残基は、直鎖状でも分岐状でも良い。また、炭素数が異なるものの混合体であっても良い。アルコール残基の具体例として、セチルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール等の高級アルコールの残基を挙げができる。特に、モンタン酸のエステルワックス及びモンタンろうが好ましい。本発明において、成分(2)は、エチレン- α -オレフィン共重合体(1)との相溶性の良好なものが好ましい。

【0128】本発明において、成分(1)と成分(2)の割合は、成分(1)100重量部に対して成分(2)が0.5~30重量部の範囲にあることが好ましく、特に2~20重量部の割合であることが好ましい。本発明の水性分散体は、見かけ上固体の形態を有し、成分(3)として少量の水を含み、さらに加水することにより樹脂固形分が水相中に均一に分散するものである。本発明の水性分散体の水分量は、好ましくは0.5~30重量%、特に好ましくは0.5~25重量%である。

【0129】また本発明の水性分散体は、成分(4)として、必要に応じてアニオン型界面活性剤、ノニオン型界面活性剤、有機溶剤及び油からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むものである。成分(4)として必要に応じて用いられるアニオン型界面活性剤は、塩基性物質の原料として得られ、アニオン性を示す界面活性剤であれば、特に制限されない。たとえば、第1級高級脂肪酸塩、第2級高級脂肪酸塩、第1級高級アルコール硫酸エ斯特爾塩、第2級高級アルコール硫酸エ斯特爾塩、第1級高級アルキルスルホン酸塩、第2級高級アルキルスルホン酸塩、高級アルキルジスルホン酸塩、スルホン化高級脂肪酸塩、高級脂肪酸硫酸エ斯特爾塩、高級脂肪酸

エステルスルホン酸塩、高級アルコールエーテルの硫酸エステル塩、高級アルコールエーテルのスルホン酸塩、高級脂肪酸アミドのアルキロール化硫酸エ斯特爾塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルフェノールスルホン酸塩、アルキルナフタリンスルホン酸塩、アルキルベンゾイルイミダゾールスルホン酸塩等が挙げられる。これらの界面活性剤のより具体的な化合物名は、たとえば、堀口博著「合成界面活性剤」(昭和41年三共出版(株)発行)に開示されている。

【0130】これらの中でも、高級脂肪酸類、特に炭素数10~20の飽和または不飽和の高級脂肪酸のアルカリ金属塩が好適であり、より具体的には、カプリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、ミリストン酸、パルミチン酸、マーガリン酸、ステアリン酸、アラキン酸等の飽和脂肪酸、リンデル酸、ツズ酸、ペトロセリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸等の不飽和脂肪酸、あるいはこれらの混合物などのアルカリ金属塩が挙げられる。

【0131】また成分(4)として必要に応じて用いられるノニオン型界面活性剤としては、HLBが1.0以上、特にHLBが1.3以上のノニオン型界面活性剤が好ましい。ノニオン型界面活性剤は、1種単独でも、2種以上の組み合わせでも使用することができ、2種以上の組み合わせの場合は、混合物のHLBが上記の範囲となつていればよい。

【0132】ノニオン型界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エ斯特爾、ポリオキシエチレン脂肪酸アミドエーテル、多価アルコール脂肪酸エ斯特爾、ポリオキシエチレン多価アルコール脂肪酸エ斯特爾、脂肪酸ショ糖エ斯特爾、アルキロールアミド、ポリオキシアルキレンブロックポリマー等の内からHLBが上記範囲内にあるものを使用することができる。たとえば、これらのノニオン型界面活性剤では、一般に、ポリオキシエチレン単位の含有量が増大するとHLBが増大するので、エチレンオキサイドの付加モル数を調節することにより、所望のHLBのノニオン型界面活性剤を得ることができる。これら界面活性剤を用いる場合、その配合量は成分(1)100重量部に対して、0.1~2.0重量部、特に1~1.0重量部の割合となる量を配合することが好ましい。

【0133】また、成分(4)として必要に応じて用いられる有機溶剤は、成分(1)、(2)を溶解または膨潤できるものであればよく、特に限定されない。たとえば、ベンゼン、キシレン、スチレン、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼン等の芳香族炭化水素、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素、トリクロロエチレン等のハロゲン化炭化水素が例示される。この有機溶剤は、本発明の水性分散体中にあってもよく、あるいは本発明の水性分散体から、蒸留、共沸等によって除去されていて

も良い。蒸留によって除去される場合には、用いられる有機溶剤は、沸点が100℃以下であるものが好ましい。この有機溶剤は、成分(1)を膨潤ないし溶解させるものであり、従来の溶媒法と異なり、著しく少量でよい。これら有機溶剤を用いる場合、その配合量は成分(1)100重量部に対して、10～1000重量部、特には20～700重量部の割合となる量を配合することが好ましい。

【0134】さらに成分(4)として必要に応じて用いられる油は、天然油と合成油に大別され、たとえば、スピンドル油、マシン油等の鉱物系潤滑油、流動パラフィン、電気絶縁油、プロセスオイル等の鉱物油；アルキルベンゼン油、ジオレフィン油、ジエステル油、アルキルナフテネート油等の合成油、ヒマシ油、アマニ油、ナタネ油、ヤシ油、トール油等の植物油等が挙げられる。これらの油は、樹脂固形分中に安定保持される上で、200以上の数平均分子量を有するものが好ましい。これら油を用いる場合、その配合量は成分(1)100重量部に対して、10～500重量部、特には20～300重量部の割合となる量を配合することが好ましい。

【0135】本発明の水性分散体の製造は、

(1) (a) 炭素原子数6～20のα-オレフィン含量が6～25モル%であり、(b) 135℃デカリン中で測定した極限粘度[η]が0.2～5.0dl/gであるエチレン・α-オレフィンランダム共重合体。

(2) 重合体鎖に結合したカルボン酸またはカルボン酸塩の基を重合体1g当たり式-COO-で表される基に換算して0.1～5ミリモル当量の割合で含む水不溶性の熱可塑性重合体、及び／または炭素数25～60の脂肪酸、その塩もしくはそのエステルから選ばれる少なくとも1種の脂肪酸塩類ならびに必要に応じて

(4) アニオン型界面活性剤、ノニオン型界面活性剤、有機溶剤及び油からなる群より選ばれる少なくとも1種、を含む溶融物に、

(3) 水、及び塩基処理を必要とする成分(2)もしくは有機化合物が存在する場合には、

(5) 塩基性物質を添加して引き続き溶融混練して、樹脂固形分を水性分散物に転相させることにより、行われる。本発明の水性分散体の製造には、公知のいかなる溶融混練手段も使用可能であるが、ニーダー、バンバーイミキサー、多軸スクリュー押出機が好適である。溶融混練条件は、成分(1)の物性により適宜選択される。

【0136】前記製造方法で作られた、すなわち転相で得られた前記水性分散体に、さらに水を添加して水性分散体を調製することができる。添加する水の量は、水性分散体の使用目的、方法により適宜決めることができるが、通常、固形分濃度が10～70重量%程度、好ましくは20～60重量%の範囲に希釈、調製される。

【0137】本発明の水性分散体あるいはその加水物の製造に際しては、通常、水性分散物に使用される各種副

資材を配合することができる。たとえば、アニオン型界面活性剤、ノニオン型界面活性剤等の分散剤、乳化剤、安定化剤、潤滑剤、増粘剤、起泡剤、消泡剤、凝固剤、ゲル化剤、老化防止剤、軟化剤、可塑剤、充填剤、着色剤、付香剤、粘着防止剤、離型剤等を併用しても良い。

【0138】本発明の水性分散体は、ポリオレフィン同士、あるいは金属とポリオレフィンとの接着剤やヒートシール剤として、優れた接着性を示すため、特に包装用接着剤、ラミネート用接着剤、塗料用原料またはプライマーとしても有効に使用される。また、本発明の水性分散体は、粒子の平均粒径が、0.1～5μmと小粒径であり、得られる被膜は防湿性、発水性、紙、ガラス、木、繊維、不織布への熱接着性、熱転写性、耐磨耗性、耐衝撃性、耐候性、耐溶剤性、柔軟性、高周波加工性に優れているので、紙コーティングによる壁紙用バインダー、繊維コーティング剤、工事用ネット、ナイロン、ポリエチル、ガラス繊維の収束剤、紙、不織布の目止め及び熱接着剤、紙、フィルム、金属のヒートシール性付与剤、滅菌紙の熱接着剤、インキ、塗料のバインダー、インクジェットプリンター用紙及びフィルムの表面コート剤、自動車用塗料の耐チッピング性改良剤、無機及び有機物の分散剤等に使用される。以下に実施例により本発明を説明するが、本発明は実施例によって何ら限定されるものではない。

【0139】

【実施例1】<エチレン・1-オクテンランダム共重合体の調製>

(触媒溶液の調製) 充分に窒素置換したガラス製フラスコにビス(1,3-ジメチルシクロヘキサジエニル)ジルコニウムクロリドを0.5mg入れ、さらにメチルアルミニオキサンのトルエン溶液(A1; 1.1モル/リットル)1.57ml、及びトルエン2.76mlを添加することにより触媒溶液を得た。

(重合) 充分に窒素置換した内容積2リットルのステンレス製オートクレーブにヘキサン720ml、1-オクテン150ml及び水素30mlを挿入し、系内の温度を60℃に昇温した。引き続き、トリイソブチルアルミニウム1ミリモル及び上記の調製した触媒溶液0.5ml(Zrとして0.001ミリモル)をエチレンで圧入することにより、重合を開始した。その後、エチレンのみを連続的に供給することにより、全圧を4.0Kg/cm²-Gに保ち、70℃で60分間重合を行った。少量のエタノールを系内にバージして重合を停止させた後、未反応のエチレンをバージした。得られたポリマーを大過剰のメタノール中に投入することによりポリマーを析出させた。このポリマーを濾過により分離し、減圧下で一晩乾燥し、直鎖状エチレン・1-オクテンランダム共重合体を得た。このようにして得られた共重合体は、オクテン含量が7モル%であり、135℃デカリン中で測定した極限粘度[η]が1.1dl/gであり、ガラス

転移温度が -60°C であり、X線回折法により測定した結晶化度が20%であり、GPCより求めた分子量分布(M_w/M_n)が2.0であり、B値が1.1であり、 η^* 値が1.0であった。

【0140】<水性分散体の調製>上記で得られたエチレン・1-オクテンランダム共重合体100重量部、無水マレイン酸グラフトポリエチレン(無水マレイン酸含量:3.0重量%、-COO-基:0.6mmol当量/g、粘度平均分子量:2700)10重量部、及びオレイン酸カリウム3重量部を混合し、混合物をベント付き2軸スクリュー押出機(池貝鉄鋼社製:PCM-30 L/D=20)のホッパーより3kg/時間の速度で供給し、一方ベント部に設けた供給口より、水酸化カリウムの13重量%の水溶液を300g/時間の割合で連続的に供給し、加熱温度 170°C で溶融混練し、連続的に溶融物を押し出した。引き続き溶融物を押し出し機出口に設置したジャケット付きスタティックミキサーで 90°C まで冷却し、さらに 80°C の温水中に投入し、収率99.3%で固形分濃度4.4重量%、pH1.1の水性分散体を得た。得られた水性分散体の固形分の平均粒径は、マイクロトラックによる測定では $0.6\mu\text{m}$ であった。

【0141】<評価>該分散物をバーコーターを使用して、アルミ箔($50\mu\text{m}$)に塗布、風乾した後、 200°C にセットしたエア・オーブン内で10秒間加熱し、均一な塗工箔を得た。この塗工箔とLLDPEシート(アコス工業(株)製 厚さ:300μm)をJIS Z1*

【表1】

| | ヒートシール温度(°C) | | | | | |
|------|--------------|------|------|------|------|------|
| | 100 | 120 | 140 | 160 | 180 | 200 |
| 実施例1 | 200 | 1600 | 2000 | 2100 | 2500 | 2500 |
| 比較例1 | 50 | 450 | 1000 | 1500 | 1600 | 1600 |

単位 g/15mm

*707に準拠した方法により、100~200°Cの温度で1秒間、1kg/cm²の圧力をかけて、熱接着し、試料とした。この試料の 180° 剥離強度を常温で測定した結果を表1に記した。

【0142】

【比較例1】<エチレン・1-ブテンランダム共重合体の調製>重合器中で、オキシ三塩化バナジウムとエチルアルミニウムセスキクロリドを重合触媒とし、重合溶媒ヘキサン中にエチレンと1-ブテンの混合ガス及び水素ガスを供給し、 40°C 、5kg/cm²、滞留時間1時間の条件下で連続的にエチレンと1-ブテンとを重合した。次いで、得られた反応溶液から溶媒を分離し、目的とするエチレン・1-ブテンランダム共重合体を得た。このようにして得られた共重合体は、ブテン含量が1.5モル%、 135°C デカリン中で測定した極限粘度[η]が1.47dl/gであり、ガラス転移温度が -60°C 、X線回折法により測定した結晶化度が2%であり、B値が1.1であった。

<水性分散体の調製>比較例1で得られたエチレン・1-ブテン共重合体を実施例1と同様の方法で溶融混練、転相、押し出しを行い、収率99%、固形分濃度4.5%、pH1.1、平均粒径 $0.7\mu\text{m}$ の水性分散体を得た。

<評価>得られた水性分散体を用いて、実施例1と同様の方法で接着性を評価した。結果を表1に記した。

【0143】

【表1】

フロントページの続き

(51) Int.CI.
C08K 5/101
C08L 101/08
// C09D 123/08
C09J 123/08

識別記号

F I
C08K 5/101
C08L 101/08
C09D 123/08
C09J 123/08

テマコード(参考)



(26)

特開2001-106838

F ターム(参考) 4J002 AE053 BB051 BB072 BB082
BB092 BB212 BB222 BB232
BN052 BN072 BN212 CH053
EA017 EF056 EF057 EG026
EG027 EG036 EH036 EH047
EN136 EP017 EV187 EV257
FD313 FD317 GH01 GJ01
HA06
4J028 AA01A AB00A AB01A AC01A
AC10A AC28A BA00A BA01B
BB00A BB01B BC06B BC12B
BC15B BC16B BC17B BC19B
BC20B BC25B DA09 EB02
EB04 EB05 EB07 EB08 EB09
EB10 EB13 EB18 EC02 EC04
FA02 GA04 GA06 GA18 GA19
4J038 BA202 CB011 CB012 CB081
CB082 CB101 CB102 CB111
CB112 CB141 CB142 CC021
CC022 CD011 CD012 CE031
CE032 CF031 CF032 CG151
CG152 CG161 CG162 CG171
CG172 CH031 CH032 CJ011
CJ012 CP031 CP032 CQ001
CQ002 DD071 DD072 DE001
DE002 DF022 DF051 DF052
DH001 DH002 FA042 GA02
GA06 GA08 GA10 HA156
JA01 JA02 JA03 JA09 JA26
JA28 JA38 JA44 JA55 JB12
KA06 KA09 MA08 MA10 MA14
MA15 NA03 NA04 NA11 NA12
4J040 BA172 BA242 DA021 DA022
DA031 DA032 DA041 DA042
DA101 DA102 DA111 DA112
DA131 DA132 DA151 DA152
DB021 DB022 DC011 DC012
DC041 DC042 DD031 DD032
DE031 DE032 DF031 DF032
DF081 DF082 DL041 DL042
DM001 DM002 DM021 DM022
ED041 ED042 EE022 EE061
EE062 EG001 EG002 EL021
EL022 FA042 GA07 HA126
HB01 HB02 HB03 HB05 HB15
HB16 HB25 HB30 HC10 QA02
QA03